



## **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique de l'université Badji Mokhtar - Annaba sous la direction du Professeure **Safia ALLEG**. Je voudrais remercier tous ceux qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leurs valeurs humaines, ont contribué à son bon déroulement.*

*Il est délicat voire vain d'exprimer en quelques mots toute la reconnaissance que j'éprouve envers ma directrice de thèse Professeure **Safia ALLEG**, qui m'a accueilli dans son laboratoire LM2S, avoir accepté de diriger mes recherches dans le domaine de céramiques et de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma profonde gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement et sa patience. Du fond du cœur, **un grand merci**.*

*J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur **Abdelmalik DJEKOUN**, Professeur à l'université de Annaba pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse.*

*Mes sincères remerciements à Monsieur **Messaoud LAGUIRA**, Professeur à l'université de Skikda, Monsieur **Athmane MEDDOUR**, Professeur à l'université de Guelma, Madame **Nadia BENSEBAA**, Professeure à l'université de Annaba et Madame **Fatma HADEF**, M.C.A à l'université de Skikda, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de faire partie de ce jury de thèse.*

*J'exprime ma toute reconnaissance au Professeur **Ali BOULTIF** de l'université de Constantine 1 pour les mesures de diffraction de rayons X. Je tiens également à remercier le Professeur **Amor AZIZI** de l'université de Sétif 1 pour la réalisation des micrographies AFM. J'adresse mes sincères remerciements au Professeur **Abdelhamid HARABI** de l'université de Constantine 1 pour les mesures des spectroscopies Raman et FTIR.*

*Je remercie chaleureusement le personnel de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie (URASM-CRTI) et spécialement **Hazem** et **Kamilia** pour les prises des micrographies MEB et sans oublier **Amina** et **Ahlem**.*

*Un grand merci à **Soumaya** et **Latifa** de L'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie (ENSMM) pour leur aide précieuse et encouragement.*

*Je témoigne toute ma reconnaissance à tous les thésards du Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S) **Afef**, **Ryma**, **Karima**, **Meriem**, **Ahlem** et particulièrement **Thaounza** pour m'avoir fait partager ses précieuses expériences au logiciel MAUD et pour son soutien moral.*

*J'associe à ces remerciements tout le personnel de l'Unité de Recherche en Matériaux Avancés (URMA-CRTI) et spécialement mes amies **Afef**, **Hadda**, **Khoukha**, **Nihel**, **Sihem** et **Wafia** pour les discussions et les idées que nous avons partagés ainsi que leurs encouragements, **merci à toutes**.*

*Je tiens à rendre un immense hommage au Professeur **Abdelaziz BENALDJIA**, de département de Physique de l'université de Annaba. Il n'a pas hésité à prendre de son temps pour m'aider à réaliser le compactage de mes poudres et de bénéficier de son expérience et ses compétences dans ce domaine. Je n'oublierai pas sa gentillesse, son esprit scientifique et de synthèse, sa disponibilité et ses discussions enrichissantes **ALLAH Yerhmek**.*

*Le 26/10/2018, le département de Physique de l'université de Annaba a perdu le professeur **Mohamed Benabdeslem**, juste un mois avant ma soutenance le 25/11/2018. Je tenais à ce qu'il assiste à ma soutenance mais le destin a voulu autrement. Il m'a aidé à la réalisation des propriétés optiques ainsi à l'interprétation des résultats. Votre mort subite laissera un grand vide pour tous ceux qui vous ont côtoyé **ALLAH yerhmek**.*

## *Dédicaces*

*Je dédie cette thèse à mes chers parents, qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin. Vous m'avez toujours encouragés et soutenus dans mes choix, et c'est grâce à vous que je dois ma réussite de ces années d'études.*

*A mes frères Abdallah, Réda et Sofiane.*

*A mes sœurs Saïda, Hassiba et Amina.*

*A mes neveux Abdelmouhymene, Zinou, Syed, Thoueïb, Fanis et Amir.*

*A mes nièces Harimene, Layal et Sarah.*

*Merci au destin "mektoub".*

***Résumé***

L'orthotitanate de zinc ( $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ) de structure spinelle inverse a été préparée par la méthode solide en deux étapes. La première étape consiste à broyer mécaniquement un mélange de poudres de ZnO et  $\text{TiO}_2$  avec un rapport molaire de 2:1 dans un broyeur planétaire à haute énergie sous atmosphère d'argon. Les poudres broyées ont été ensuite calcinées à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, puis pressées en pastilles et frittées pendant 4 heures à  $1100^\circ\text{C}$  à l'air. La formation des phases, la microstructure, la morphologie de surface et les propriétés optiques ont été étudiées par diffraction des rayons X, spectroscopies Raman, infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), microscopie à force atomique et spectrophotométrie UV/visible.

Les résultats des rayons X de la poudre broyée pendant 6 h révèlent la présence de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  nanocristallin (15,5 %,  $\langle L \rangle = 13,2$  nm), en plus de l'anatase  $\alpha\text{-TiO}_2$ , ZnO et le rutile  $r\text{-TiO}_2$ . La fraction volumique de la phase  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  augmente avec le temps de broyage. Les pastilles présentent une structure composite dans laquelle une petite quantité de nanograins de rutile  $r\text{-TiO}_2$  est dispersée dans la matrice de titanate de zinc  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Les résultats des spectroscopies FT-IR et Raman confirment le caractère biphasique des pastilles. La microstructure de la pastille 18 h est assez propre avec une répartition homogène de la taille des grains par rapport à celle de la pastille 6 h qui présente peu de pores. La rugosité de surface (r.m.s) des pastilles diminue avec l'augmentation du temps de broyage. L'énergie de la bande interdite des pastilles 6 h et 18 h est de l'ordre de 3,22 eV et 3,45 eV, respectivement.

**Mots clés:** Broyage mécanique; Système ZnO– $\text{TiO}_2$ ; DRX; SEM.

***Abstract***

Zinc orthotitanate  $Zn_2TiO_4$  inverse spinel structure has been prepared by solid state reaction into two steps. First, a mixture of ZnO and  $TiO_2$  in a molar ratio of 2:1 was mechanically milled in a high energy planetary ball mill under argon atmosphere. The ball milled powders were calcined at  $900^\circ C$  for 2 h, then pressed into pellets and sintered for 4 h at  $1100^\circ C$  in air. Phase formation, microstructure, surface morphology and optical properties were studied by X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy and UV-visible spectrophotometry. The milling process for 6 h gives rise to the formation of nanocrystalline orthotitanate  $Zn_2TiO_4$  (15.5 %,  $\langle L \rangle = 13.2$  nm) in addition to unreacted rutile  $TiO_2$ , anatase  $TiO_2$  and ZnO structures. As the milling process progresses up to 18 h, the volume fraction of  $Zn_2TiO_4$  increases to about 44.5%. The sintered pellets exhibit a composite structure where about a small amount of rutile nanograins are dispersed into the zinc titanate  $Zn_2TiO_4$  matrix. FT-IR and Raman results confirm the biphasic character of the sintered pellets. The microstructure of the pellet 18 h presents an homogeneous distribution of the grain size compared to the pellet 6 h which exhibits a few pores. The surface roughness r.m.s of the pellets decreases with increasing the milling time. The band gap energy is about 3.22 eV for pellet 6 h and 3.45 eV for pellet 18 h.

***Keys words:*** Mechanical alloying; ZnO– $TiO_2$  system; XRD; SEM.

## ملخص

تم تحضير  $Zn_2TiO_4$  ذات البنية الإسبنيل العكسي بواسطة الطريقة الكلاسيكية في مرحلتين. المرحلة الأولى تتمثل في طحن ميكانيكي لخليط من مسحوق  $ZnO$  و  $TiO_2$  بنسبة مولارية 1:2 في مطحنة عالية الطاقة تحت جو الأرجون. في المرحلة الثانية تم تكلس المساحيق المطحونة عند درجة حرارة  $900^\circ C$  لمدة ساعتين، بعدها ضغطت المساحيق للحصول على الأقراص. وتلتها عملية التلبد لمدة 4 ساعات عند درجة حرارة  $1100^\circ C$  في الهواء. تمت دراسة تشكيل المراحل المجهرية، مورفولوجية السطوح والخصائص البصرية بواسطة الأشعة السينية، التحليل الطيفي Raman، التحليل الطيفي تحت الأشعة الحمراء (FT-IR)، المجهر الإلكتروني الماسح MEB مع تحليل EDX، مجهر القوة الذرية AFM ومقياس الطيف الضوئي المرئي spectrophotomètre.

كشفت نتائج الأشعة السينية بأن مسحوق خليط 6 سا يحتوي على  $Zn_2TiO_4$  ( $\langle L \rangle = 13,2 \text{ nm}$ )  $Zn_2TiO_4$  بالإضافة إلى  $ZnO$ ،  $a-TiO_2$  و  $r-TiO_2$ . تزداد كمية  $Zn_2TiO_4$  مع ازدياد وقت الطحن. الأقراص الملبدة لها بنية مركبة مكونة من كمية صغيرة من حبيبات نانومترية  $r-TiO_2$  منتشرة في مصفوفة  $Zn_2TiO_4$ . نتائج التحليل الطيفي Raman و FT-IR تؤكد ثنائي الطور للأقراص. الميكروتركيبية MEB لقرص 18 سا تعتبر نظيفة مع توزيع متجانس من حجم الحبيبات مقارنة مع قرص 6 سا التي لديها عدد قليل من المسام. خشونة سطح الأقراص (r.m.s) تنقص مع زيادة وقت الطحن. فجوة الطاقة  $E_g$  الأقراص 6 و 18 سا هي  $3,22 \text{ eV}$  و  $3,45 \text{ eV}$ ، على التوالي.

**مفاتيح الكلمات:** طحن ميكانيكي، نظام  $ZnO-TiO_2$ ، DRX، SEM.

# Table de matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique</b> .....	3
<b>I. Introduction</b> .....	4
<b>I.1. Céramiques</b> .....	4
I.1.1. Définition .....	4
I.1.1.1. Céramiques traditionnelles .....	5
I.1.1.2. Céramiques techniques .....	5
I.1.2. Propriétés des céramiques techniques .....	6
I.1.2.1. Propriété électriques et diélectriques .....	7
I.1.2.2. Propriétés thermiques .....	7
I.1.2.3. Propriétés mécaniques .....	8
I.1.3. Procèdes de synthèse des céramiques .....	9
I.1.4. Domaines d'applications des céramiques techniques .....	10
I.1.4.1. Applications électriques et électroniques .....	10
I.1.4.2. Applications mécaniques et thermomécaniques .....	11
I.1.4.3. Applications chimiques et médicales .....	11
I.1.4.4. Applications militaires et nucléaires .....	12
<b>I.2. Système ZnO–TiO<sub>2</sub></b> .....	12
I.2.1. Oxyde de zinc .....	12
I.2.2. Dioxyde de titane .....	14
I.2.2.1. L'anatase .....	16
I.2.2.2. Le rutile .....	17
I.2.2.3. La brookite .....	17
I.2.3. Système ZnO–TiO <sub>2</sub> .....	18
I.2.4. Diagramme d'équilibre de phases ZnO–TiO <sub>2</sub> .....	19
I.2.4.1. La phase Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .....	20

I.2.4.2. La phase ZnTiO <sub>3</sub> .....	21
I.2.4.3. La phase Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	22
I.2.5. Oxydes spinelles de type A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub> .....	22
I.2.6. Méthodes d'élaboration des titanates de zinc .....	22
I.2.6.1. Méthode sol-gel .....	22
I.2.6.2. Processus hydrothermal .....	24
I.2.6.3. Pulvérisation cathodique par magnétron réactif .....	24
I.2.6.4. Réaction classique à l'état solide .....	24
I.2.7. Domaine d'application de titanates de zinc .....	25
<b><i>Chapitre II: Méthode d'élaboration &amp; Techniques de caractérisation</i></b> .....	<b>26</b>
.....	
<b>II.1. Elaboration des céramiques</b> .....	<b>27</b>
II.1.1. Broyage mécanique haute énergie .....	27
II.1.1.1. Rapport masse bille/masse poudre .....	28
II.1.1.2. Intensité de broyeur .....	28
II.1.1.3. Température de broyage .....	28
II.1.1.4. Temps de broyage .....	28
II.1.1.5. Type de broyeur .....	28
II.1.2. Calcination .....	29
II.1.3. Mise en forme .....	30
II.1.4. Frittage .....	30
II.1.4.1. Etape initiale .....	32
II.1.4.2. Etape intermédiaire .....	32
II.1.4.3. Etape finale .....	32
II.1.4.3.1. Granulométrie des poudres de départ .....	33
II.1.4.3.2. Température et temps de palier .....	33
II.1.4.3.3. Atmosphère de frittage .....	33
<b>II.2. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>34</b>
II.2.1. Diffraction des rayons X .....	34

II.2.1.1. Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X .....	34
II.2.2. Microscopie électronique à balayage .....	36
II.2.3. Spectroscopie Raman .....	37
II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	38
II.2.5. Microscopie à force atomique .....	38
II.2.6. Mesures optiques .....	39
II.2.6.1. Mesure du gap optique .....	39
<b>Chapitre III: Résultats expérimentaux &amp; Discussions</b> .....	41
<b>III.1. Etude structurale et microstructurale</b> .....	42
III.1.1. Poudres .....	42
III.1.2. Mélange 2ZnO–1TiO <sub>2</sub> .....	46
III.1.3. Etude morphologique .....	53
III.1.4. Pastilles .....	54
III.1.5. Etude morphologique .....	60
III.1.5.1. Distribution de la taille des grains .....	61
III.1.5.2. Distribution de la taille des pores .....	63
III.1.6. Microscopie à force atomique .....	66
III.1.7. Spectroscopie Raman .....	66
III.1.8. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier .....	69
<b>III.2. Propriétés optiques</b> .....	70
<b>Conclusion</b> .....	73
<b>Conclusion générale</b> .....	74
<b>Références bibliographiques</b> .....	75
Annexe .....	86

## *Listes des figures*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b>	Comparaison de la résistivité électrique des céramiques avec d'autres matériaux.	7
<b>Figure I.2</b>	Comparaison de la résistance mécanique des céramiques avec d'autres matériaux en fonction de la température d'utilisation (en service).	8
<b>Figure I.3</b>	Comparaison de la résistance mécanique des céramiques avec divers matériaux en fonction de l'allongement à la rupture.	9
<b>Figure I.4</b>	Structure cristalline du ZnO.	13
<b>Figure I.5</b>	Représentation des structures ZnO: Rocksalt (B1), zinc blende (B3) et wurtzite (B4).	14
<b>Figure I.6</b>	Structure cristalline du TiO <sub>2</sub> .	16
<b>Figure I.7</b>	Structure cristalline de la phase anatase.	16
<b>Figure I.8</b>	Structure cristalline de la phase rutile.	17
<b>Figure I.9</b>	Structure cristalline de la phase brookite.	18
<b>Figure I.10</b>	Diagramme de phases du système ZnO–TiO <sub>2</sub> .	20
<b>Figure I.11</b>	Structure spinelle de type A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub> où A = Zn et B = Ti.	21
<b>Figure I.12</b>	Structure pérovskite de type ABO <sub>3</sub> où A = Zn et B = Ti.	21
<b>Figure I.13</b>	Représentation schématique des étapes essentielles mises en jeu dans le procédé sol-gel.	23
<b>Figure II.1</b>	<i>a)</i> Principe de mise en rotation des jarres et <i>b)</i> mouvement des billes à l'intérieur des jarres (coupe horizontale).	27
<b>Figure II.2</b>	<i>a)</i> Broyeur planétaire (vue de dessus) ; <i>b)</i> Broyeur à attrition, <i>c)</i> Broyeur vibratoire.	29
<b>Figure II.3</b>	Cycle de traitement de calcination.	30
<b>Figure II.4</b>	Four de calcination	30
<b>Figure II.5</b>	Cycle de traitement de frittage des pastilles.	31
<b>Figure II.6</b>	Pastilles 6 h et 18 h.	31
<b>Figure II.7</b>	Les trois stades du frittage.	32
<b>Figure II.8</b>	Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle.	37
<b>Figure II.9</b>	Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: <i>a)</i> direct ; <i>b)</i> indirect.	40
<b>Figure III.1</b>	Diffractogrammes de rayons X des poudres de départ ZnO, TiO <sub>2</sub> et du mélange 2ZnO–1TiO <sub>2</sub> broyé pendant 6, 12 et 18 h.	42

<b>Figure III.2</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X des poudres $\text{TiO}_2$ .	43
<b>Figure III.3</b>	Structures du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).	44
<b>Figure III.4</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X des poudres $\text{ZnO}$ .	46
<b>Figure III.5</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$ broyé pendant 6 h.	48
<b>Figure III.6</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$ broyé pendant 12 h.	48
<b>Figure III.7</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$ broyé pendant 18 h.	49
<b>Figure III.8</b>	Représentation de la structure spinelle $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .	52
<b>Figure III.9</b>	Micrographies MEB en électrons secondaires (ES) et rétrodiffusés (ES) du mélange $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$ broyé pendant 6 h et 18 h.	53
<b>Figure III.10</b>	Diffractogrammes de rayons X des pastilles frittées à $1100^\circ\text{C}$ pendant 4 h.	54
<b>Figure III.11</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la pastille 6 h.	55
<b>Figure III.12</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la pastille 12 h.	55
<b>Figure III.13</b>	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la pastille 18 h.	56
<b>Figure III.14</b>	Différents mécanismes de diffusion au cours du frittage.	57
<b>Figure III.15</b>	Micrographies MEB en électrons secondaires (ES) et rétrodiffusés (ES) des pastilles 6 h et 18 h.	61
<b>Figure III.16</b>	Distribution de la taille des grains des pastilles 6 h et 18 h.	62
<b>Figure III.17</b>	Distribution de la taille des pores des pastilles 6 h et 18 h.	63
<b>Figure III.18</b>	Binarisation de la taille des pores des pastilles 6 h et 18 h.	64
<b>Figure III.19</b>	Spectres EDX du mélange $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$ après 6 h et 18 h et des pastilles 6 h et 18 h.	65
<b>Figure III.20</b>	Micrographies AFM (2D et 3D) des pastilles 6, 12 et 18 h.	68
<b>Figure III.21</b>	Spectres Raman des pastilles 6, 12 et 18 h.	67
<b>Figure III.22</b>	Spectres FT-IR des pastilles 6, 12 et 18 h.	70
<b>Figure III.23</b>	Spectres d'absorbance UV-Vis diffuse des pastilles 6 h et 18 h.	71
<b>Figure III.24</b>	Détermination du gap des pastilles 6 h et 18 h	71

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau I.1</b>	Propriétés de dioxyde de titane.	15
<b>Tableau I.2</b>	Propriétés des phases cristallines de TiO <sub>2</sub> .	18
<b>Tableau III.1</b>	Paramètres cristallins (a, c), déviations relatives, taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases des poudres TiO <sub>2</sub> .	44
<b>Tableau III.2</b>	Paramètres cristallins (a, c), déviations relatives, taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes de poudres ZnO.	45
<b>Tableau III.3</b>	Taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases du mélange 2ZnO–TiO <sub>2</sub> broyé pendant 6 h.	50
<b>Tableau III.4</b>	Taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases du mélange 2ZnO–TiO <sub>2</sub> broyé pendant 12 h.	51
<b>Tableau III.5</b>	Taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases du mélange 2ZnO–TiO <sub>2</sub> broyé pendant 18 h.	51
<b>Tableau III.6</b>	Paramètres cristallins (a, c) et déviations relatives ( $\Delta a$ et $\Delta c$ ) du mélange 2ZnO–1TiO <sub>2</sub> broyé pendant 6, 12 et 18 h.	52
<b>Tableau III.7</b>	Taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases de la pastille 6 h.	58
<b>Tableau III.8</b>	Taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases de la pastille 12 h.	58
<b>Tableau III.9</b>	Taille des cristallites <L>, taux de microdéformations $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases de la pastille 18 h.	59
<b>Tableau III.10</b>	Paramètres cristallins (a, c) et déviations relatives ( $\Delta a$ et $\Delta c$ ) des pastilles 6, 12 et 18 h.	60
<b>Tableau III.11</b>	Analyse élémentaire du mélange 2ZnO–1TiO <sub>2</sub> et des pastilles 6 h et 18 h.	65
<b>Tableau III.12</b>	Fréquence des différentes bandes Raman de ZnO, r-TiO <sub>2</sub> et Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .	69
<b>Tableau III.13</b>	Différentes énergies de la bande interdite de ZnO, r-TiO <sub>2</sub> et Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .	72

## *Liste des symboles*

- h, k, l*** Indices de Miller.
- $\lambda$**  Longueur d'onde des rayons X.
- $d_{h,k,l}$**  Distance réticulaire.
- $\theta$**  Angle de diffraction.
- $R_p$**  Facteur de profil.
- $y_i$**  Intensité mesurée au point *i*.
- $y_{ci}$**  Intensité calculée au point *i*.
- i*** Point du diagramme.
- $R_{wp}$**  Facteur de profil pondéré.
- $w_i$**  Poids associé à l'intensité mesurée au point *i*.
- N*** Nombre de points mesurés.
- P*** Nombre de paramètres affinés.
- R*** Facteur de reliabilité.
- $\chi$**  Goodness of fit.
- a, b, c*** Paramètres cristallins.
- L*** Taille moyenne des cristallites.
- $\Delta a, \Delta c$**  Déviations relatives.
- $d_o$**  Distance réticulaire.
- I*** Intensité.
- $\lambda_{cu}$**  Longueur d'onde du rayonnement Cu-K $\alpha$ .
- $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$**  Taux de microdéformations.
- $\beta$**  Elargissement total du pic de Bragg.
- $\beta_f$**  Elargissement du pic de Bragg du aux microcontraintes.
- $\sigma$**  Paramètre de déformation.
- U, V, W*** Coefficients Caglioti.
- H*** Largeur à mi-hauteur.
- r.m.s*** Root mean square.
- Zm*** Valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée.
- Zi*** Valeur courante de la hauteur.
- n*** Nombre de points de mesure.

$h\nu$	<i>Energie photonique.</i>
$E_g$	<i>Gap optique.</i>
$d$	<i>Constante.</i>
$\Delta G$	<i>Variation de l'énergie libre du système</i>
$\gamma_{sv}$	<i>Energie superficielle des interfaces solide-gaz (pores).</i>
$\gamma_{ss}$	<i>Energie superficielle des interfaces solide-solide (joint de grains).</i>
$\Delta A_{SG}$	<i>Variation des aires des interfaces solide-gaz.</i>
$\Delta A_{SS}$	<i>Variation des aires des interfaces solide-solide.</i>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## *Introduction générale*

Les nano-céramiques (1 à 100 nm) sont des matériaux potentiels grâce à leurs variétés d'applications technologiques avancées et leurs valeurs commerciales qui ne cessent d'augmenter au fil du temps. Suite à la diversité de leurs propriétés, les céramiques se sont bien imposées dans le monde entier et ont pris place dans cette suite interrompue de créations et de découvertes en apportant des réponses si bien adaptées aux nouveaux défis qu'elles sont souvent sans concurrence. Elles peuvent être utilisées dans de multiples secteurs d'activités depuis les industries les plus classiques comme la sidérurgie, jusqu'à l'aérospatiale où les propriétés exigées vont à l'extrême limite des technologies les plus modernes.

Les titanates de zinc et spécialement l'orthotitanate de zinc ( $Zn_2TiO_4$ ) et métatitanate de zinc ( $ZnTiO_3$ ) ont fait l'objet de plusieurs recherches en raison de leur importance dans diverses applications pratiques (Abdullah *et al.*, 2017; Chandrasekaran *et al.*, 2017; Kobwittaya *et al.*, 2017; Rajendar *et al.*, 2017; Naidu *et al.*, 2018; Siwinska-Stefanska *et al.*, 2018; Zukuls *et al.*, 2018). Parmi les nombreuses techniques de préparation des céramiques à base de titanates de zinc (sol-gel, hydrothermal, pulvérisation, etc.), la réaction à l'état solide ou méthode classique considérée souvent comme une approche efficace, économique et facile à mettre en œuvre. En effet, selon la méthode et les conditions d'élaboration de l'orthotitanate de zinc, différents résultats ont été trouvés. De ce fait, nous avons préparé l'orthotitanate de zinc par la réaction à l'état solide en broyant d'abord les poudres commerciales de ZnO et  $TiO_2$  avec un rapport molaire de 2:1 afin d'obtenir la phase  $Zn_2TiO_4$  nanocristalline. Ensuite, les poudres obtenues ont été compactées, calcinées puis frittées à des températures appropriées. La structure, la microstructure et la morphologie des poudres broyées et des pastilles frittées ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie (EDX), microscopie à force atomique (AFM) et spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et Raman. Les propriétés optiques des pastilles ont été également étudiées.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale, une conclusion générale et trois chapitres. Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique concernant un état de l'art sur les céramiques, leur classification et leurs principales propriétés. Le

système ZnO–TiO<sub>2</sub>, la structure spinelle des oxydes type A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, l'élaboration des titanates de zinc et les nombreuses applications industrielles seront également discutées. Dans le **deuxième chapitre**, nous décrivons les principales étapes d'élaboration des céramiques par la méthode classique, l'optimisation des conditions et des paramètres d'élaboration. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation structurale, microstructurale et optique à savoir: la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, les spectroscopies Raman et infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie à force atomique et la spectrométrie UV/visible. Dans le **troisième chapitre**, seront exposés les résultats expérimentaux de l'analyse morphologique, structurale et microstructurale du mélange des poudres broyées 2ZnO–1TiO<sub>2</sub> et des pastilles frittées. L'absorbance et l'énergie de gap des pastilles frittées seront également discutées.

# ***SYNTHESE***

# ***BIBLIOGRAPHIQUE***

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant un état de l'art sur les céramiques, leur classification et leurs principales propriétés. Le système ZnO–TiO<sub>2</sub>, la structure spinelle des oxydes type A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, l'élaboration des titanates de zinc et les nombreuses applications industrielles seront également discutées.

## **I. Introduction**

La notion de céramique est apparue au néolithique lorsque les égyptiens, les assyriens et les perses ont commencé à fabriquer des poteries. Les chinois ont découvert la porcelaine, les coréens et les japonais les grés, alors que les grecs, les étrusques et les romains ont développé la céramique architecturale. Puis, la technologie des céramiques a connu un essor très important en Italie et s'est développée à travers toute l'Europe, et en particulier la production de la faïence.

L'industrie de la céramique développée au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle a réalisé des progrès technologiques importants dans des domaines de pointe. La nouvelle forme n'a aucun rapport avec la forme traditionnelle des céramiques silicatées élaborées à partir d'alumino-silicates naturels (Baumard, 2013). Les matériaux non silicatés comme les oxydes, les carbures, les nitrures appelés céramiques techniques ont fait leur apparition avec différentes applications industrielles. Aujourd'hui, le domaine des céramiques se révèle être un enjeu scientifique majeur pour l'industrie moderne pour l'élaboration d'une gamme de produits très diversifiés.

### **I.1. Céramiques**

#### **I.1.1. Définition**

Il n'existe aucune incertitude actuellement sur l'origine du mot céramique. Il est dérivé du mot grec « *kéramos* » dont le sens pour certain signifie « terre à potier », ou « argile ». Ce terme grec est dérivé lui-même du radical indo-européen qui signifie un produit issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface pour donner la faïence, la porcelaine, etc (Wikipedia, 2018). Un matériau céramique est un matériau solide non métallique qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et densifiées par un traitement thermique ou frittage. Les céramiques ont une microstructure polycristalline avec un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) et des pores.

La société américaine ASTM (American Society for Testing and Materials) définit une céramique comme étant un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline ou de verre, dont le corps est formé de substances

essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur. On distingue deux types de céramiques traditionnelles et techniques.

#### **I.1.1.1. Céramiques traditionnelles**

Les céramiques traditionnelles sont en général des silicates ( $\text{SiO}_4$ ) ou des aluminosilicates ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ) issus d'une ou plusieurs matières premières minérales naturelles à base d'argile (kaolin), de feldspath et de quartz (sable). Les céramiques traditionnelles sont celles qu'on trouve dans notre environnement quotidien comme les articles domestiques (vaisselles, arts de la table et poterie) et les produits pour le bâtiment (sanitaire, briques et tuiles). Longtemps artisanales, les techniques traditionnelles se sont largement adaptées et améliorées.

#### **I.1.1.2. Céramiques techniques**

L'utilisation de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques. Aujourd'hui, cette branche de céramique est dédiée aux divers secteurs d'activités allant de la sidérurgie jusqu'à l'aérospatiale où les propriétés exigées vont à l'extrême limite des technologies les plus modernes. L'objectif de cette industrie est la création et l'optimisation de céramiques ayant des propriétés spécifiques à savoir: mécaniques (dureté et résistance à l'usure), électriques (conductivité électrique), optiques (luminescence et phosphorescence), piézoélectriques et chimiques (résistance à la corrosion). On peut classer les céramiques techniques selon leurs composants en trois différentes catégories: oxydes, non oxydes et composites.

La famille des oxydes métalliques est la plus importante parmi les céramiques binaires à cause de sa température de fusion très élevée et sa grande stabilité chimique même à haute température comparée aux métaux. Les céramiques oxydes sont très utilisées dans l'électronique et l'électrotechnique du fait de la grande diversité de leurs propriétés électriques. Les céramiques pour l'électronique (ferrite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BeO}$  et  $\text{SrTiO}_3$ ) représentent 70% du marché mondial des céramiques techniques. On trouve les céramiques oxydes dans les réfractaires et abrasifs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{MgO}$ ), le nucléaire ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $\text{ThO}_2$ ), l'optique (verres non silicatées,  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{PbZT}$ ), les membranes (zéolithes) et les biocéramiques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'alumine est le plus connu des matériaux céramiques oxydes offrant de nombreuses combinaisons de propriétés à savoir: une excellente isolation

électrique ( $1 \times 10^{14}$  à  $1 \times 10^{15}$   $\Omega\text{cm}$ ), une résistance diélectrique de l'ordre de 10 à 20 kV/mm, une résistance mécanique modérée à extrême (300 à 630 MPa), une grande résistance à la compression (2000 à 4000 MPa), une dureté élevée (15 à 19 GPa), une conductivité thermique modérée (20 à 30 W/mK), des résistances à la corrosion et à l'usure élevées, de bonnes propriétés de glissement, une faible densité (3,75 à 3,95  $\text{g/cm}^3$ ), une température d'exploitation sans charge mécanique (1000 à 1500°C) et une bio-inertie et compatibilité alimentaire (Guerch, 2015; Zemtsova *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2018).

Les céramiques non oxydes les plus courantes sont les carbures (SiC), les carbures des métaux de transition (TiC, ZrC), les nitrures ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN et TiN) et les borures ( $\text{TiB}_2$ ). Ces matériaux ont un point de fusion élevé, une grande stabilité et présentent une dureté élevée, de très bonnes conductivités thermique et électrique, une faible ténacité comparée à celle des métaux et alliages (généralement  $< 10 \text{ Mpa.m}^2$ ) reflétant leur fragilité, en plus de très bonnes résistances à la corrosion et à l'usure. Le carbure de silicium est connu pour être l'un des matériaux les plus durs après le diamant et présente une dureté Vickers de l'ordre de 2000 à 3200 Hv, une résistance à la rupture de l'ordre de 240 à 520 MPa, un module de Young dense ( $\approx 460 \text{ GPa}$ ), une ténacité modérée (2 à 4  $\text{Mpa.m}^{1/2}$ ), une bonne conductivité thermique (100 à 200 W/m.K) et une résistivité électrique de l'ordre de 10 à 40  $\Omega\text{.cm}$  (Lanfant, 2014).

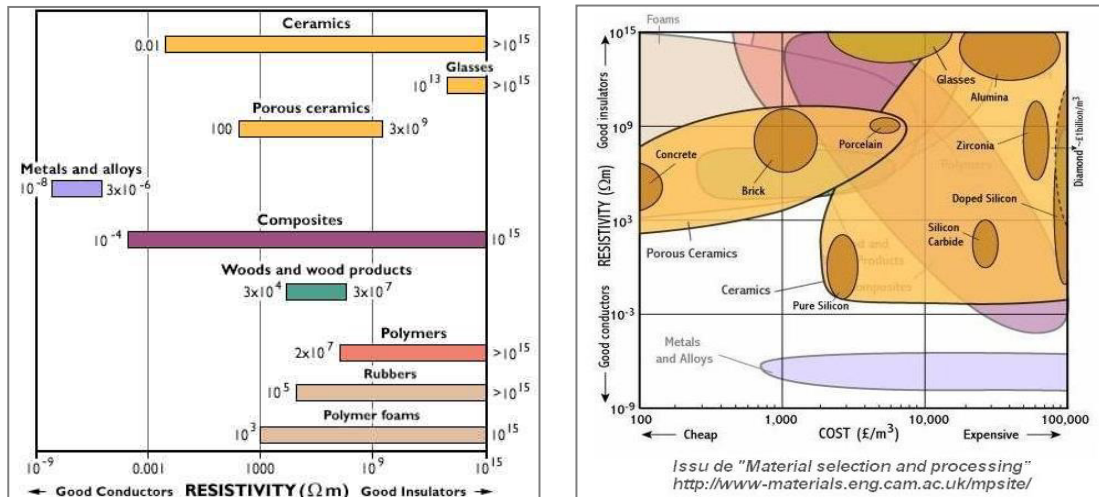
Les composites sont une combinaison d'une matrice céramique et des fibres ou des dispersoïdes de céramiques, métaux ou polymères. Les composites hybrides sont formés de deux céramiques différentes (oxyde/oxyde, oxyde/non oxyde ou non oxyde/non oxyde) afin d'obtenir par exemple, une incorporation de fibres dans une matrice céramique (un composite à matrice céramique-CMC). Cela permet, d'allier les propriétés mécaniques des fibres aux propriétés électriques de la matrice afin d'obtenir un matériau multifonctionnel. Le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$  qui est utilisé comme outil de coupe, présente une dureté élevée de l'ordre de 21,5 MPa et une ténacité de l'ordre de 5,2  $\text{MPa.m}^2$  (Grigoriev *et al.*, 2016).

### **I.1.2. Propriétés des céramiques techniques**

Les principales propriétés des céramiques sont dominées par la nature de leurs liaisons atomiques, leurs structures cristallines et leurs microstructures. Les céramiques se distinguent par des liaisons atomiques de type ioniques (grande différence d'électronégativité) ou covalentes (faible différence d'électronégativité) (Lu, 2011).

### I.1.2.1. Propriétés électriques et diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés de rigidité diélectrique, de résistivité, de permittivité diélectrique et de facteur de pertes. La rigidité diélectrique des céramiques est de l'ordre de 4 à 5 V/m pour des épaisseurs supérieures à quelques dixièmes de millimètre et sensiblement plus importante pour des épaisseurs inférieures. Pour les céramiques ayant une permittivité élevée ( $\approx 1000$ ), toutes les occlusions gazeuses sont fortement sollicitées et provoquent des amorçages internes qui peuvent déclencher la perforation. Par contre, les céramiques classiques présentent une faible permittivité (6 à 10). La résistivité électrique des céramiques qui varie entre 0,01 et  $> 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ , est nettement supérieure à celles de divers matériaux (Khanal *et al.*, 2018) (*Figure I.1*).

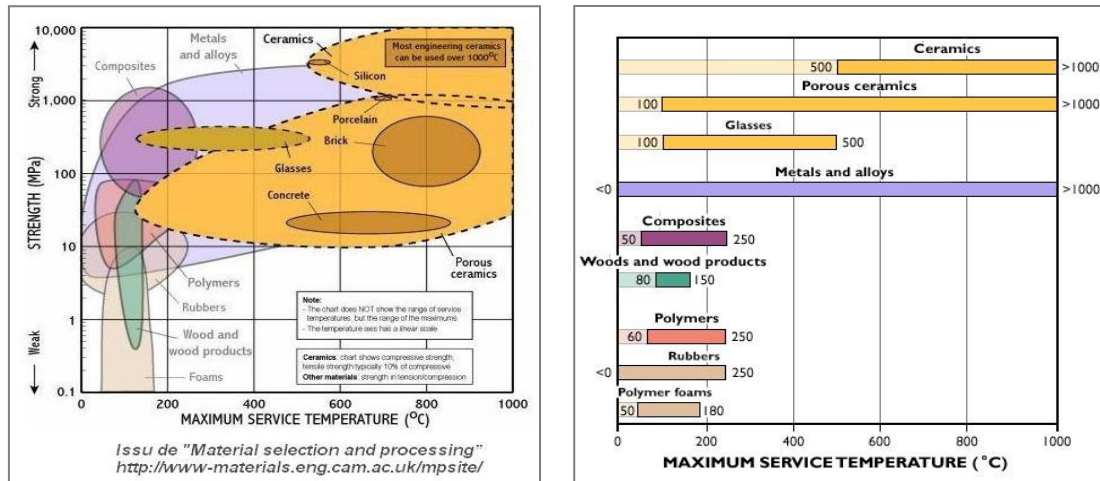


*Figure I.1: Comparaison de la résistivité électrique des céramiques avec d'autres matériaux (<http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/>).*

### I.1.2.2. Propriétés thermiques

Grâce à leur bon comportement à hautes températures, les céramiques sont irremplaçables pour de nombreuses utilisations industrielles, et spécialement en sidérurgie dans le revêtement des fours de traitement thermique. Les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser  $2000^\circ\text{C}$  à cause des fortes et stables liaisons ioniques et covalentes, d'où leur utilisation comme matériaux réfractaires (*Figure I.2*). De plus, les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres. Une grande conductivité est obtenue pour des

céramiques ayant une structure composée d'éléments simples ou constituée d'atomes de poids atomiques voisins. Les céramiques ayant des structures plus complexes ont une faible conductivité, tel est le cas de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) avec une conductivité de l'ordre de 25 W/m.k (Milak *et al.*, 2015).

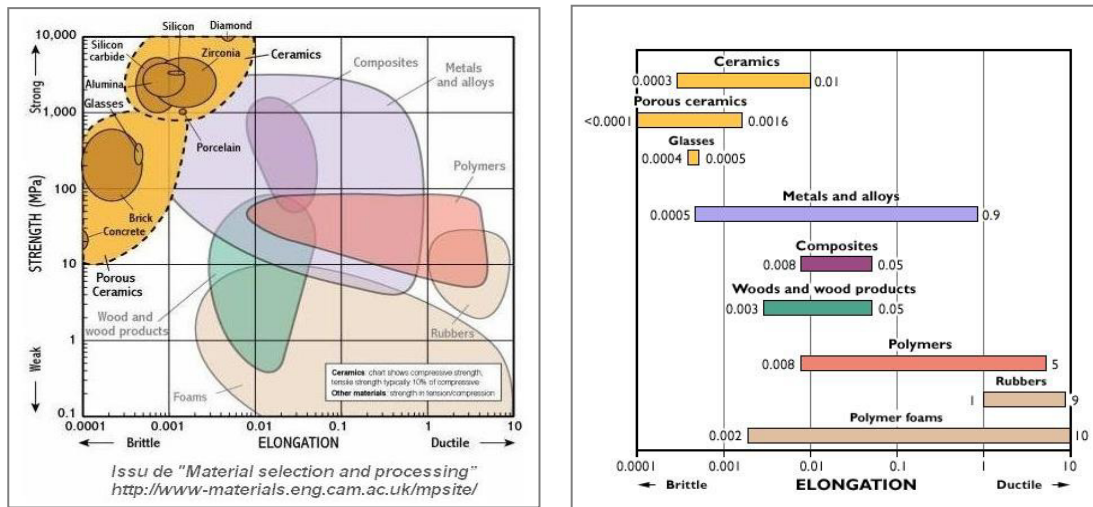


**Figure I.2:** Comparaison de la résistance mécanique des céramiques avec d'autres matériaux en fonction de la température d'utilisation (en service) (<http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/>).

### I.1.2.3. Propriétés mécaniques

Les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression. Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques très restreintes. La bonne dureté des céramiques permet d'obtenir des revêtements et des matériaux très résistants à l'usure (**Figure I.3**). Ces propriétés, liées à une bonne résistance à la chaleur, font des céramiques de bons matériaux pour toute utilisation où un frottement répété dégage de la chaleur comme objets de coupe, joints tournants, outils de forage et d'excavation, buses de filage, etc. Un mélange d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) et de zirconium ( $ZrO_2$ ) présente d'excellentes propriétés mécaniques à hautes températures, une faible conductivité thermique à température ambiante (2,5 à 3 W/mK), une importante dilatation thermique ( $\alpha \approx 11 \times 10^{-6}/K$ ) similaire à certains types d'aciers, une grande résistance à la propagation des fissures, une grande résistance à la fracture (6,5 à 8  $MPa \cdot m^{1/2}$ ), une résistance à la flexion (900 à 1200 MPa), un module de Young de  $\approx 220$  GPa, une ténacité de l'ordre de 7  $Mpa \cdot m$ , une dureté Vickers de  $\approx 10$  GPa et une excellente

isolation thermique (Yamagata *et al.*, 2014; Drozd *et al.*, 2017; Tosiriwatanapong and Singhatanadgit, 2018).



**Figure I.3:** Comparaison de la résistance mécanique des céramiques avec divers matériaux en fonction de l'allongement à la rupture (<http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/>).

Les propriétés des céramiques dépendent non seulement de la présence de défauts intrinsèques, mais également des impuretés et des défauts générés lors de leur élaboration. En effet, de nombreux défauts existent au sein des solides, notamment à cause des contraintes d'élaboration et d'utilisation. La classification de ces défauts et leur impact sur les structures atomiques dépendent de leur dimension. Ces défauts peuvent modifier le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de la matière et de la chaleur) ainsi que la conductivité électrique. Les défauts surfaciques sont des désordres au voisinage des atomes de surface, des interfaces entre les différentes phases ou entre les grains. Les défauts volumiques sont composés essentiellement de cavités, pores, phases indésirables et inclusions (corps étrangers à la matrice de base) et sont introduits pendant le traitement de frittage ou suite à l'endommagement des céramiques lors de leurs utilisations.

### I.1.3. Procédés de synthèse des céramiques

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des céramiques selon les conditions expérimentales utilisées et la mise en forme désirée. Les procédés de fabrication des céramiques peuvent être classés en deux catégories: les procédés par voie solide et les procédés par voie chimique. Pour les céramiques traditionnelles, on utilise des matières premières naturelles à base de kaolin, d'argile et de la terre glaise, tandis que les

céramiques techniques sont élaborées à partir de poudres micrométriques obtenues par synthèse chimique ; on parle souvent de céramiques fines.

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est une méthode directe pour la préparation de solutions à partir de matières premières de base pulvérulentes (oxydes, nitrates, carbonate...etc.) qui sont mélangées, broyées puis calcinées. La calcination, consiste à faire subir aux mélanges un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir pour former la phase cristalline recherchée.

Le procédé de synthèse par voie chimique englobe un ensemble de procédés de synthèse dont le principe consiste à former des gels ou des précipités à partir d'une solution homogène contenant les cations, puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure désirées. Les poudres ainsi obtenues présentent des caractéristiques (finesse, homogénéité, frittabilité) supérieures à celles obtenues par voie solide. Les trois techniques principales de synthèse par voie chimique sont: le procédé sol-gel, la synthèse hydrothermale et la coprécipitation.

#### **1.1.4. Domaines d'applications des céramiques techniques**

Les céramiques techniques trouvent de multiples applications électriques, électroniques, mécaniques, thermomécaniques, chimiques, biomédicales, militaires et nucléaires.

##### **1.1.4.1. Applications électriques et électroniques**

Les céramiques à usage électronique sont les plus variées par leurs compositions et leurs propriétés. Elles peuvent être utilisées comme isolants électriques en raison de leur résistivité électrique élevée (MgO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN) (Nain *et al.*, 2018). Les céramiques à base de titanates de baryum BaTiO<sub>3</sub> sont utilisées comme condensateurs dont les propriétés sont ajustées par l'ajout d'additifs à cause de leur pouvoir de dissipation thermique (Budiawanti *et al.*, 2018; Khanal *et al.*, 2018; Kiselev *et al.*, 2018). Les céramiques sont utilisées comme supports de circuits électroniques où les substrats et boîtiers sont essentiellement fabriqués en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pour les circuits électroniques à très forte intégration, l'alumine est remplacée par le nitrure d'aluminium afin d'obtenir une grande dissipation thermique. Certaines céramiques sont utilisées comme matériaux piézoélectriques afin de produire des champs de surfaces (source d'étincelle, allume de

gaz...). Sous l'effet d'une contrainte mécanique, elles développent une différence de potentiel à leurs extrémités. Ces céramiques sont à base de quartz ou de titano-zirconates de plomb dénommées céramiques PZT utilisées comme transducteurs et filtres (Boughaleb *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018a). L'oxyde de zinc est utilisé dans le domaine électrique pour la fabrication de varistances et thermistances (Kulawik *et al.*, 2017; Roy *et al.*, 2018; Yadavari and Altun, 2018).

#### **1.1.4.2. Applications mécaniques et thermomécaniques**

A cause de leur faible conductivité thermique, les céramiques sont utilisées comme isolants thermiques ou matériaux réfractaires, comme dans les tuiles du bouclier thermique des navettes spatiales ou dans l'aviation afin de recouvrir la structure métallique des aubes des turbines et des réacteurs nucléaires, par exemple. Dans l'industrie mécanique, les céramiques sont utilisées dans les outils de coupe, les filières, les joints d'étanchéité, les buses de pulvérisation, les roulements, les abrasifs et les composants pour paliers. Les carbures (SiC, B<sub>4</sub>C) et les nitrures (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN) sont couramment utilisés en raison de leurs très bonnes performances mécaniques dans un large domaine de température (Drozd *et al.*, 2017)

#### **1.1.4.3. Applications chimiques et médicales**

Les propriétés optiques des céramiques permettent leur utilisation dans les lampes à vapeur métallique, les lasers, ainsi que les détecteurs infrarouges. Leur énergie chimique et leur biocompatibilité en font de bons candidats pour les prothèses chirurgicales, articulaires et dentaires, les attelles biodégradables, les implants ainsi que le comblement osseux. Les phosphates de calcium telle que l'hydroxyapatite de formule chimique (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) (Alagarsamy *et al.*, 2018; Dou *et al.*, 2018) sont des matériaux synthétiques les plus proches de la phase minérale de l'os. Ils sont bioactifs et favorisent la croissance osseuse à leur contact (ostéo-conduction) (Li *et al.*, 2017a). L'alumine est la plus répandue en orthopédie, ainsi que le nitrure de silicium (Lal *et al.*, 2018). Les aluminosilicates sont utilisés essentiellement dans les prothèses dentaires et la zircone dans les têtes de prothèse ostéo-articulaires. Dans le secteur de la chimie, les céramiques sont utilisées dans les capteurs de détection de gaz, les catalyseurs, la microfiltration et les membranes lorsque le milieu environnant est agressif. Parmi les matériaux utilisés, on cite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, cordiérite, zéolite, SiC et Si<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>. Ces derniers présentent une bonne tenue

mécanique à hautes températures, une bonne conductivité thermique, une grande résistivité électrique, une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure et une inertie chimique (Shi *et al.*, 2018).

#### **1.1.4.4. Applications militaires et nucléaires**

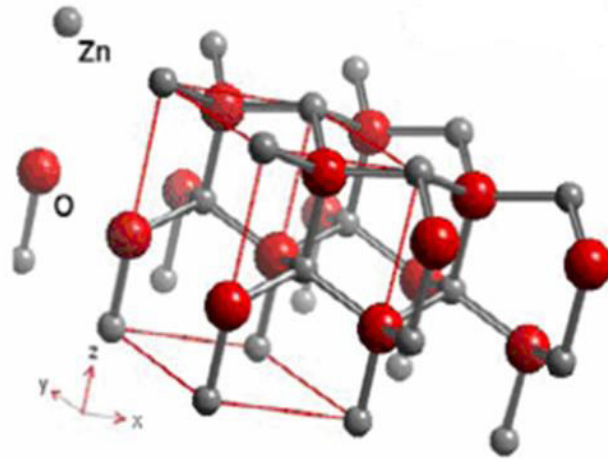
Les secteurs de l'aéronautique et militaire font appel à des matériaux composites à matrices céramiques. En effet, leurs propriétés thermiques conjuguées à leurs fiabilités mécaniques leur permettent de rester opérationnels dans des conditions extrêmes. Le renforcement des céramiques par des fibres permet leur utilisation dans des applications de pointe comme les cellules d'avion, les têtes de missile, les combustibles, les carreaux de navettes spatiales, les protections contre les débris spatiaux, les tuyères propulsives de fusées et les dispositifs de contrôle, les éléments de turbine (aubes) et la chambre de combustion. Des combustibles de réacteurs nucléaires à base d'oxyde d'uranium, permet d'obtenir des matériaux très résistants aux conditions extrêmes avec des températures supérieures à 300°C, une pression 150 fois la pression atmosphérique et l'irradiation. Comme elles peuvent être employées dans le blindage, la détection et les écrans thermiques pour les militaires. Les matériaux utilisés sont principalement l'alumine, la mullite, le carbone et le carbure de silicium (Camus *et al.*, 2014).

## **I.2. Système ZnO–TiO<sub>2</sub>**

### **I.2.1. Oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un grand intérêt depuis plusieurs années en raison de ses propriétés remarquables dans diverses applications piézoélectriques (Bovhyra *et al.*, 2017), électroniques (Han *et al.*, 2018), optiques (Etcheverry *et al.*, 2018), magnétiques (Torchynska and Filali, 2017), mécaniques (Ong *et al.*, 2018), chimiques (Siddiqi *et al.*, 2018) et médicales (Jiang *et al.*, 2018). ZnO se trouve dans la fabrication des varistances (Bodke *et al.*, 2018) ou la résistance varie avec la différence du potentiel appliqué, la conductivité (détecteur de gaz combustible avec la variation de la résistivité) (Nakamura *et al.*, 2018), la semi-conduction (thermistance), les émetteurs de lumière ultraviolette (UV) (Baskoutas, 2018), les dispositifs piézoélectriques et les capteurs chimiques (Etcheverry *et al.*, 2018). L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur transparent composé du groupe II–IV avec une conductivité naturelle de type n, à température ambiante et son énergie de liaison d'excitation élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains

matériaux couramment utilisés tels que ZnSe (20meV) et GaN (25meV). ZnO cristallise dans le système hexagonal (**Figure I.4**) et présente une large bande interdite de l'ordre de 3,3 eV à température ambiante (Baskoutas, 2018; Hariwal *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018b). Selon la méthode d'élaboration et le taux de dopage, la valeur de la bande interdite peut varier entre 3,30 eV et 3,39 eV (Han *et al.*, 2018; Medina *et al.*, 2018; Ong *et al.*, 2018). Les composés à base de ZnO sont technologiquement très importants car ils présentent des fonctions spécifiques irréalisables. En effet, ZnO peut former des composés ternaires de type spinelle avec les oxydes types  $ZnM_2O_4$ ,  $Zn_2MO_4$  ( $M = Al, Cr, Fe, Ga, In, Sn, Ti, Mn, V$ ) ou pérovskite avec des oxydes de forme  $ZnMO_3$ . L'oxyde de zinc se forme facilement par la combustion de vapeur de zinc dans l'air selon la réaction suivante:



**Figure I.4:** Structure cristalline de ZnO.

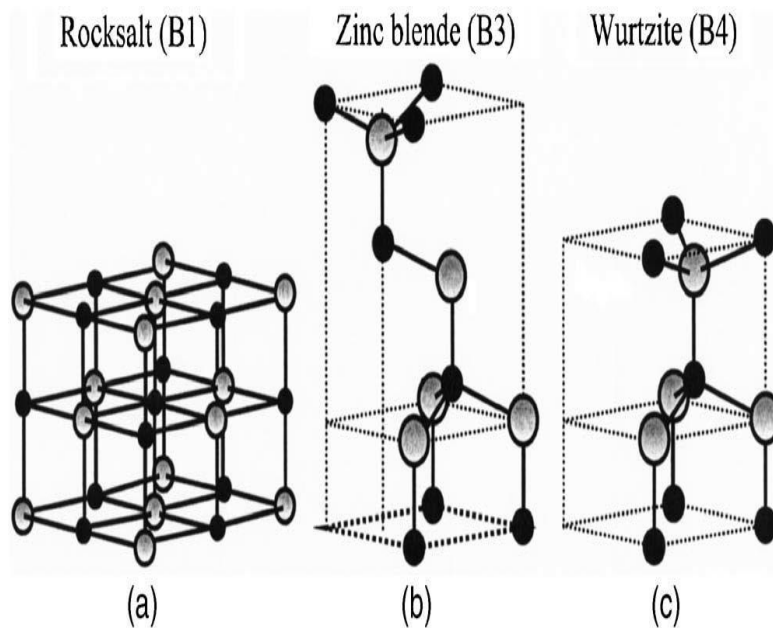
L'oxyde de zinc existe sous trois formes allotropiques: wurtzite de structure hexagonale (B4), zinc blende (B3) et Rocksalt de structure type NaCl (B1) (**Figure I.5**). Les structures wurtzite (B4) et zinc blende sont stables à température et pression ambiantes tandis que la structure Rocksalt (B1) se forme à haute pression (Khuili *et al.*, 2015; Koster *et al.*, 2015; Bodke *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018c).

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace P63mc avec des paramètres cristallins  $a_0 = 0,32417$  nm et  $c_0 = 0,51876$  nm et un rapport  $c_0/a_0 = 1,633$  (Fiche ICSD N°: 01-079-0205). Les ions  $O^{2-}$  forment une maille hexagonale compacte dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations  $Zn^{2+}$ . Dans cette structure chaque atome est en coordination tétraédrique; soit chaque cation est entouré de quatre atomes

d'oxygène et chaque anion est entouré de quatre atomes de zinc (Ellmer *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2016).

Le zinc blende (B3) ou sphalérite est une structure cubique constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, comportant chacun un type d'atome, décalé d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille élémentaire. La structure zinc blende (groupe espace F-43m) ne peut être obtenue qu'à partir d'une croissance par hétéro-épitaxie sur un substrat cubique, par exemple du ZnS (Li *et al.*, 2017b; Ono and Kikegawa, 2018).

Le ZnO cristallise dans une phase cubique type NaCl (B1) de groupe d'espace Fm3m. La structure Rocksalt est métastable et ne peut être obtenue qu'à haute pression. Les atomes de zinc et d'oxygène vont former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées. Chaque atome est entouré de six atomes de zinc, contre quatre dans le cas du tétraèdre des symétries wurtzite et zinc blende (Sun *et al.*, 2016).



**Figure I.5:** Représentation des structures ZnO: Rocksalt (B1), zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

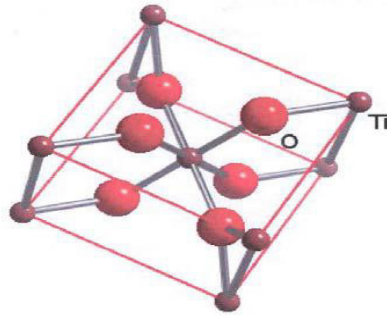
### I.2.2. Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau semi-conducteur de type n et fait partie de la famille des oxydes de métaux de transition (**Figure I.6**).  $\text{TiO}_2$  est chimiquement stable (Fernandez-Werner *et al.*, 2018), non toxique (Chinnusamy *et al.*, 2018) et biocompatible que l'on retrouve dans plusieurs applications à cause de ses

propriétés remarquables telles qu'une large bande interdite avec un gap indirect de l'ordre de 3,2 eV (Chinnusamy *et al.*, 2018; Makal and Das, 2018), un indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89) (Ouda *et al.*, 2018) et une résistance aux impacts physico-chimiques (**Tableau I.1**). La première utilisation industrielle de TiO<sub>2</sub> fût la coloration blanche pour la réalisation des pigments blancs de la peinture, du plastique et de papeterie (Carp *et al.*, 2004). Il peut être utilisé dans l'industrie cosmétique comme écran anti ultraviolet (UV) pour les crèmes solaires à haut indice de protection (spécialement le rutile), en pharmacie dans la fabrication du dentifrice et comme colorant (E171) dans l'agro-alimentaire (Sethi and Sakthivel, 2017). Le TiO<sub>2</sub> est utilisé dans le domaine de l'électronique transparente en tant qu'oxyde transparent conducteur pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium (Pandi and Gopinathan, 2017). Il est transparent *vis-à-vis* de la lumière visible et du proche infrarouge (Allen *et al.*, 2018). Le dioxyde de titane possède d'excellentes propriétés semi-conductrices lui permettant des applications en photocatalyse dans les thématiques de dépollution de différents effluents gazeux et liquides (Fernandez-Werner *et al.*, 2018). L'anatase a-TiO<sub>2</sub> est la plus active pour des applications photocatalytiques (Chen *et al.*, 2016; Dogu and Karakas, 2018).

**Tableau I.1: Propriétés du dioxyde de titane.**

<b>Propriétés physico-chimiques</b>	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	79,890
Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )	3,9 – 4,3
Solubilité	Insoluble dans l'eau / solvants organiques
Stabilité	Très stable
Apparence	Poudre blanche, très lumineuse
Odeur	Inodore
Combustible	Non combustible
Flammable	Inflammable
<b>Propriétés thermiques</b>	
Température de fusion (°C)	1855
Température d'ébullition (°C)	2755
Conductivité thermique à 20°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,5 – 5,0
<b>Propriétés électriques</b>	
Constante diélectrique	80 – 100
Résistivité volumique à 25°C (Ω.cm)	10 <sup>13</sup> – 10 <sup>18</sup>

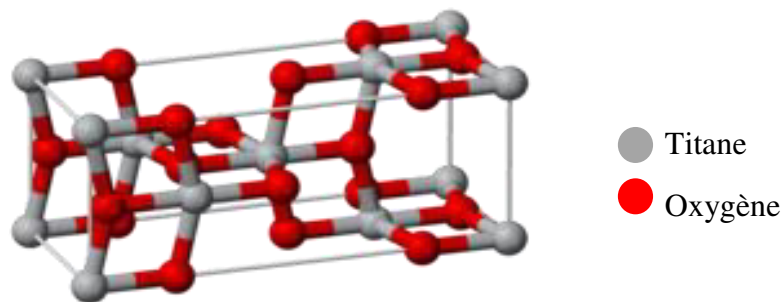


**Figure I.6:** Structure cristalline du  $\text{TiO}_2$ .

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales à savoir: l'anatase, le rutile et la brookite. Dans le commerce, on trouve le  $\text{TiO}_2$  (P25) Degussa constitué de 80% d'anatase et 20% de rutile. Le  $\text{TiO}_2$  commercialisé existe sous les formes PC(500), PC(50),  $\text{TiO}_2$  Hombikat et UV100 constitués principalement d'anatase. Simonsen *et al.* ont montré que le  $\text{TiO}_2$  (P25) Degussa est constitué de 75,6% d'anatase et 21,6% de rutile et la quantité restante (2,8%) présente la forme amorphe de  $\text{TiO}_2$  (Simonsen *et al.*, 2008).

### I.2.2.1. L'anatase

L'anatase de structure tétragonale, cristallise dans le groupe d'espace  $I4_1/amd$ , avec des paramètres cristallins  $a_0=0,3785$  nm et  $c_0=0,9514$  nm (Fiche ICSD N: 00-021-1272). L'anatase est un isolant avec une bande interdite de l'ordre de 3,21 eV, correspondant à une longueur d'onde de 380 nm (Chinnusamy *et al.*, 2018; Gonzalez-Torres *et al.*, 2018; Ouda *et al.*, 2018). La transformation allotropique de l'anatase en rutile commence à une température de 500°C et devient effective à partir de 700°C (El-Shear *et al.*, 2017). Cette température est différente dans le cas des couches minces car elle dépend de la méthode et des conditions d'élaboration. Avec la méthode sol-gel par exemple, la transformation se produit généralement entre 700°C et 1000°C (**Figure I.7**).



**Figure I.7:** Structure cristalline de la phase anatase.

### I.2.2.2. Le rutile

Le rutile de structure tétragonale, cristallise dans le groupe d'espace  $P4_2/mnm$ , de paramètres cristallins  $a_0 = 0,45937$  nm et  $c_0 = 0,29582$  nm (Fiche ICSD N: 01-077-0440). Les cations  $Ti^{4+}$  sont entourés par six anions  $O^{2-}$  en coordination octaédrique allongée et les anions  $O^{2-}$  en coordination triangulaire de  $Ti^{4+}$ . La structure du rutile (**Figure I.8**) est la forme la plus dense de l'anatase et du brookite car elle est thermodynamiquement stable à hautes températures et pressions (Ouda *et al.*, 2018). Le rutile r-TiO<sub>2</sub> stœchiométrique est isolant avec une bande interdite de 3,0 eV, correspondante à une longueur d'onde de 411 nm (Ko *et al.*, 2017; Agarwal *et al.*, 2018; Rosi and Kalyanasundaram, 2018). Du point de vue optique, le rutile présente un indice de réfraction plus élevé que le diamant et il est transparent du visible au proche infrarouge c'est-à-dire de 408 nm à 500 nm. Sa température de fusion est de 1855°C, ce qui lui confère une bonne résistance à la corrosion dans des acides et bases courants même concentrés.



**Figure I.8:** Structure cristalline de la phase rutile.

### I.2.2.3. La brookite

La structure du brookite est orthorhombique, avec les paramètres cristallins  $a_0 = 0,9184$  nm,  $b_0 = 0,5447$  nm et  $c_0 = 0,5145$  nm (Fiche ICSD N°: 00-029-1360). La brookite est une structure plus complexe, malgré que les distances Ti-O sont similaires aux structures de l'anatase et du rutile. La brookite se forme vers 600°C à des températures plus basses que celle de la phase rutile et se transforme en rutile vers 800°C. Le gap de la brookite est indirect avec une valeur égale à 3,1 eV (Fontaine, 2011; Abbas, 2015). La phase brookite cristallise dans le groupe d'espace  $Pbca$ , où le titane et l'oxygène occupent le site 8e (**Figure I.9**). Les propriétés des phases cristallines du dioxyde de titane (anatase, rutile et brookite) sont répertoriées dans le **Tableau I.2**.

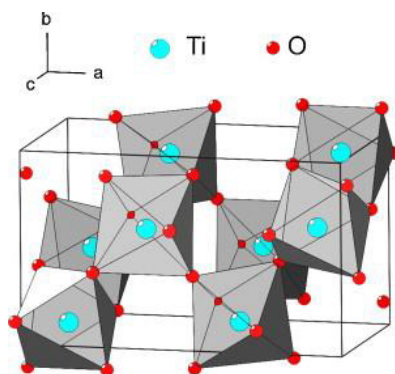


Figure I.9: Structure cristalline de la phase brookite.

Tableau I.2: Propriétés des phases cristallines de  $TiO_2$ .

$TiO_2$	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraogonale	Tétraogonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I41/amd	P4 <sub>2</sub> /mm	Pbca
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,84	4,25	4,17
Paramètres de maille (nm)	a = 0,3785 c = 0,9514	a = 0,45937 c = 0,29582	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5145
Indice optique ( $\lambda = 589,3$ nm)	$n_e = 2,4880$ $n_o = 2,5612$	$n_e = 2,6124$ $n_o = 2,8993$	$n_e = 2,5831$ $n_o = 2,5843$ $n_\gamma = 2,7004$

### I.2.3. Système ZnO–TiO<sub>2</sub>

En raison de la différence des points de fusion des phases ZnO (1975°C) et TiO<sub>2</sub> (1830°C) d'une part, et la perte de ZnO par volatilisation et les conditions expérimentales d'autre part, plusieurs diagrammes de phases ont été proposés pour le système ZnO–TiO<sub>2</sub>. Les premières investigations et la détermination des phases ont été menées par Cole et Nelson (Cole and Nelson, 1938). Ils ont préparé l'orthotitanate de zinc (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) par voie solide à partir des poudres de ZnO et TiO<sub>2</sub> avec un rapport molaire de 2:1. Ils ont trouvé une série de solutions solides de TiO<sub>2</sub> en dessous de 900°C lorsqu'un excès d'oxyde de titane était présent. Au-dessus de 900°C, la décomposition des solutions solides conduit à la formation de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> de structure spinelle normale de paramètre cristallin a = 0,84608 nm et le rutile r-TiO<sub>2</sub> (Cole and Nelson, 1938). Vossen a montré que les titanates de zinc

peuvent être obtenus par calcination d'un mélange de poudres de ZnO et TiO<sub>2</sub> avec un rapport molaire de 1:1 dans l'intervalle de température 700°C–825°C (Vossen, 1958). D'autres études ont révélé deux composés de titanates de zinc à savoir: l'orthotitanate de zinc (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) de structure spinelle qui fond à 1549°C et le métatitanate de zinc (ZnTiO<sub>3</sub>) de structure pérovskite qui se dissocie à 945°C pour former la phase Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> et le rutile r-TiO<sub>2</sub> (F. H. Dulin and D. E. Rase, 1960). En plus des deux phases Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> et ZnTiO<sub>3</sub>, Bartram et al. ont montré l'existence d'un troisième composé (Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) en utilisant l'anatase et l'oxyde de zinc dans l'intervalle de température 700°C–900°C (Stanley F. Bartram and Richard A. Slepety, 1961). Yamaguchi et al. ont montré que la première phase qui se forme à basse température est la phase cubique Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Cette dernière qui est thermodynamiquement stable vers 800°C se transforme en ZnTiO<sub>3</sub>, puis se dissocie pour former Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> et le rutile r-TiO<sub>2</sub> à 945°C (Yamaguchi *et al.*, 1987). McCord et Sanders ont montré que ZnTiO<sub>3</sub> est stable entre 670°C et 800°C (McCord and Saunders, 1945). Ce résultat est en accord avec les travaux de Dulin et al. qui ont montré l'existence de cette phase mais n'ont pas déterminé la température exacte de sa formation.

#### 1.2.4. Diagramme d'équilibre de phases ZnO–TiO<sub>2</sub>

Le diagramme d'équilibre du système ZnO–TiO<sub>2</sub> (**Figure 1.10**) montre que la première phase liquide apparaît au-dessus de 1537°C pour une teneur de 66% moles de ZnO et 33% moles de TiO<sub>2</sub>, soit un rapport molaire de 2:1. Pour une valeur inférieure à 66% moles de ZnO, les premières phases liquides apparaissent au-dessus de 1418°C. Les températures 1537°C et 1418°C représentent des eutectiques qui correspondent à Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>+ZnO et Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>+TiO<sub>2</sub>, respectivement. Lorsque la température diminue jusqu'à 945°C avec une teneur inférieure à 66% moles de ZnO, la structure spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> et le rutile coexistent. Cependant pour, une teneur supérieure à 66% moles de ZnO, la structure Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> est toujours présente avec un excès de ZnO. En-dessous de 945°C, la phase ZnTiO<sub>3</sub> de structure pérovskite est formée avec une teneur supérieure à 50% moles de ZnO. Cette dernière existe avec le rutile pour une teneur de ZnO inférieure à 50% moles. La phase ZnTiO<sub>3</sub> subit une décomposition en Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> et rutile au-dessus de 925±25°C (F. H. Dulin and D. E. Rase, 1960), tandis que la phase Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cristallise dans une structure spinelle avec 8 ions de Zn<sup>2+</sup> occupant des positions tétraédriques et 12 ions de Ti<sup>4+</sup> occupant les 16 positions octaédriques. Li et al. ont montré la formation d'une nouvelle phase ZnTiO<sub>3</sub> à l'intérieur de la matrice de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ayant la même structure et le même paramètre cristallin que la structure spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (Li *et al.*, 2000).

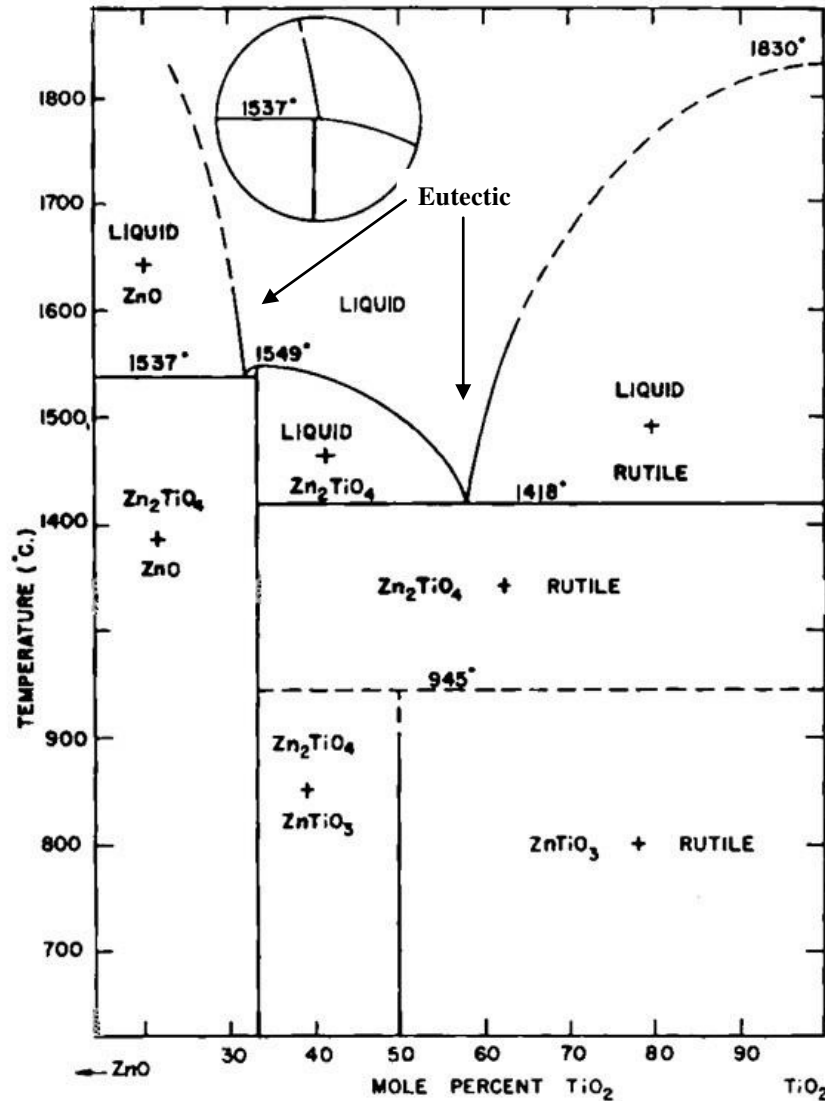
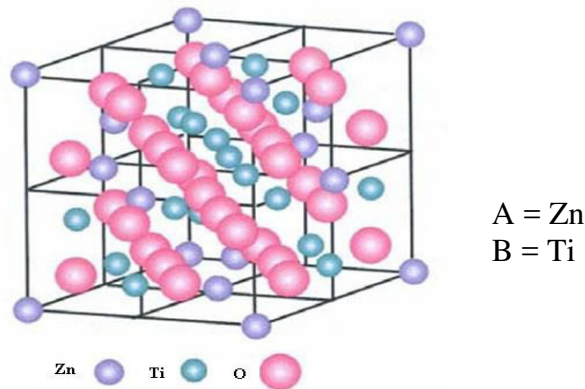


Figure I.10: Diagramme de phases du système ZnO–TiO<sub>2</sub> (F. H. Dulin and D. E. Rase, 1960).

#### I.2.4.1. La phase Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

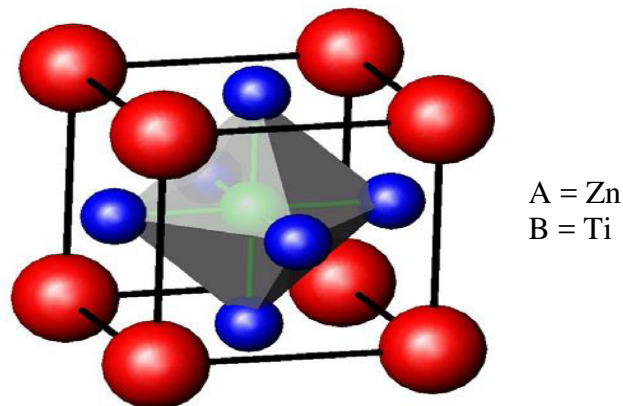
L'orthotitanate de zinc (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) de structure spinelle est un matériau céramique important en raison de ses propriétés magnétiques, semi-conductrices et diélectriques. Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> peut être facilement préparé par voie solide, et est stable à haute température (jusqu' à 1560°C) (Figure I.11). La structure spinelle est de type A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, où le site A est occupé par les atomes de zinc (Zn), le site B occupé par les ions de zinc (Zn) et le titane (Ti) est disposé de manière aléatoire. Les sites A et B sont habituellement occupés par les plus gros et plus petits cations, respectivement.



**Figure I.11:** Structure spinelle de type  $A_2BO_4$  où  $A = Zn$  et  $B = Ti$ .

#### I.2.4.2. La phase $ZnTiO_3$

La structure pérovskite est un minéral naturel de composition  $CaTiO_3$  qui a été identifié par le minéralogiste russe L. A. Perovski. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement par la formule chimique  $ABO_3$ . Cette dernière cristallise dans une structure cubique simple de groupe d'espace  $Pm3m$  (**Figure I.12**) où les atomes A occupent les sommets, les atomes B occupent les centres et les atomes d'oxygène occupent les faces. Dans cette structure, les cations bivalents A ont un grand rayon, une faible valence et une coordination douze ( $Pb^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ .....). Les ions d'oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit avoir un rayon très faible et il est tétravalent de coordination six. On peut obtenir le même réseau par une répétition de structures cubiques où les atomes A occupent le centre, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes (Grossin, 2006; Bezzi, 2010).



**Figure I.12:** Structure pérovskite de type  $ABO_3$  où  $A = Zn$  et  $B = Ti$ .

### **I.2.4.3. La phase $Zn_2Ti_3O_8$**

La phase métastable  $Zn_2Ti_3O_8$  a une structure cubique simple, avec un paramètre cristallin  $a = 0,8390(5)$  nm et se forme uniquement à partir de la phase cubique  $Zn_2TiO_4$ . La structure  $Zn_2Ti_3O_8$  est un spinelle défectueux qui présente des cations vacants ordonnés. Elle peut être décrite avec un empilement des ions d'oxygène où les ions  $Zn^{2+}$  occupent les sites tétraédriques qui sont répartis dans les sites 8c et 4b tandis que les ions  $Ti^{4+}$  occupent les sites octaédriques répartis dans les sites 12d. Cet ordre conduit à la dégradation de la symétrie du groupe d'espace de  $Fd3m$  à  $P4_332$ . La formation des phases  $Zn_2TiO_4$  et  $Zn_2Ti_3O_8$  est limitée par la présence de l'anatase, alors que la phase  $ZnTiO_3$  se forme en présence de rutile. Cela peut être expliqué par la ressemblance des structures de l'anatase et  $Zn_2Ti_3O_8$  d'une part, et celles du rutile et  $ZnTiO_3$ , d'autre part (Steinike and Wallis, 1997; Kim and Yoonho, 2001).

### **I.2.5. Oxydes spinelles de type $A_2BO_4$**

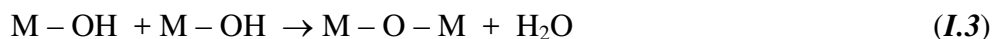
Les spinelles peuvent être formés par association de deux cations trivalents avec un cation bivalent (type II-III), deux cations bivalents avec un cation tétravalent (type II-IV) ou un cation hexavalent avec deux cations monovalents (type I-VI). Les structures cristallines des spinelles  $A_2BO_4$  représentent 120 composés environ classés comme normales ou inverses, selon les distributions des cations A et B sur les sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Ces structures subissent des changements structuraux caractéristiques en fonction de la température. Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes du métal, sous forme d'un tétraèdre faiblement déformé. Les changements structuraux peuvent être une structure spinelle inverse désordonnée à basse température, ou des structures spinelles inverse et normale associées à des changements structuraux ordre-désordre à des températures limitées.

### **I.2.6. Méthodes d'élaboration des titanates de zinc**

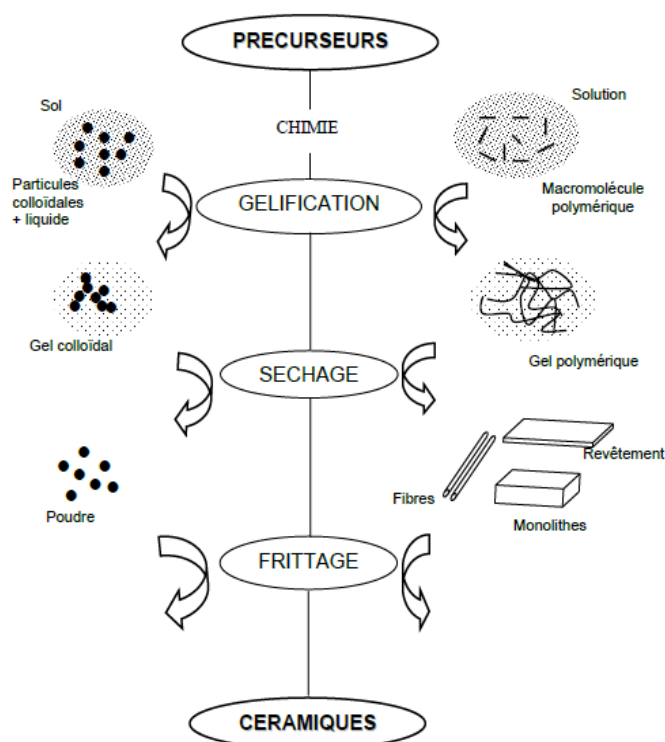
#### **I.2.6.1. Méthode sol-gel**

La synthèse par voie sol-gel est basée sur la transition d'une suspension de particules colloïdales du sol en un gel. Le sol peut être naturel; c'est le cas de la fabrication des céramiques traditionnelles telles que les faïences, les grès ou la porcelaine. La préparation du sol se fait à température ambiante par la dispersion d'une solution organique

acide ou basique contenant des précurseurs qui vont réagir avec le solvant pour former des oxydes ou des hydroxydes de dimensions colloïdales selon la réaction hydrolyse. Le sol évolue selon des réactions de condensation pour former le produit final (Khachane, 2007). Ce procédé se décompose en deux étapes principales qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) (*eq. I.1*) des précurseurs et la condensation (formation d'un réseau covalent) (*eq. I.2*):



Où M représente un cation métallique et R un groupe organique alkyl. Le principe de la méthode sol gel est montré sur la *Figure I.13*.



*Figure I.13: Représentation schématique des étapes essentielles mises en jeu dans le procédé sol-gel.*

Mrázek et al. ont élaboré des titanates de zinc par la méthode sol-gel en utilisant un mélange d'acétate de zinc hydraté et d'alcoolate de titane dans une solution éthanolique chaude. Ils ont trouvé que les nanocristaux des oxydes ternaires commencent à se former à partir de 350°C. En fonction du rapport Zn/Ti, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> de structure spinelle inverse et les phases ZnTiO<sub>3</sub> cubique et hexagonale peuvent être formées. Les énergies de bande interdite de ces oxydes ternaires qui sont comprises entre 3,6 et 3,8 eV, sont plus élevées

que celles des gaps de ZnO et TiO<sub>2</sub>. Ces matériaux peuvent être utilisés dans les réactions photocatalytiques (Jan Mrázek *et al.*, 2010).

### **I.2.6.2. Processus hydrothermal**

Shih *et al.* ont synthétisé des nanopoudres de ZnO et TiO<sub>2</sub> en broyant le mélange pendant 24 h avec quelques gouttes d'eau distillée, séchées à 80°C puis tamisées pour sélectionner les grains fins. Les poudres broyées ont été calcinées à 850°C pendant 2 h pour former la phase cubique Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> de structure spinelle, compactées sous forme de disques de 11 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, puis frittées à différentes températures (900, 930, 970 et 1000°C) pendant 4 h. Ils ont trouvé que la densité apparente, la constante diélectrique et le facteur de qualité augmentent avec la température de frittage. Pour une teneur de TiO<sub>2</sub> de 8% et une température de frittage de 970°C, la fréquence de résonance de la phase spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> atteint un maximum de ~ 35000 GHz. En augmentant la teneur de TiO<sub>2</sub> jusqu'à 12%, le facteur de haute qualité est amélioré. De ce fait, les céramiques Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> avec 12% TiO<sub>2</sub> sont mieux adaptées aux applications diélectriques (Chuan-Feng Shih *et al.*, 2009).

### **I.2.6.3. Pulvérisation cathodique par magnétron réactif**

Des couches minces de composés nanocristallins ZnO–TiO<sub>2</sub> avec différents rapports atomiques Zn/Ti ont été obtenues par pulvérisation cathodique par magnétron réactif. La pulvérisation a été effectuée sous une pression de 1,0 Pa avec une puissance d'entrée d'environ 180 W et une température de substrat de 300°C. Les débits d'oxygène et d'argon ont été fixés, respectivement, à 4 et 16 cm<sup>3</sup>/min. La distance entre la cible et le substrat a été maintenue à 50 mm. Avant chaque dépôt, la cible a été pré-pulvérisée sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes pour éliminer les oxydes de surface. La phase cubique ZnTiO<sub>3</sub> est formée avec un rapport atomique de Zn/Ti de 1:1. Cette phase se transforme en un mélange de ZnTiO<sub>3</sub> rhomboédrique et ZnO lorsque la teneur en Zn est supérieure à 30%. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la teneur en Zn (C. Ye *et al.*, 2008).

### **I.2.6.4. Réaction classique à l'état solide**

L'élaboration de titanates de zinc par la méthode classique ou solide a fait l'objet de nombreuses recherches pendant des années. Manik *et al.* ont obtenu les deux structures

spinelles normale et inverse de la phase cubique  $Zn_2TiO_4$  en broyant un mélange de ZnO et d'anatase  $\alpha$ - $TiO_2$  (2:1 moles) pendant 6 h à l'aide d'un broyeur planétaire type Fritsh P5 avec un rapport masse bille/masse poudre de 35:1 et une vitesse de rotation de 450 trs/min. Les résultats ont montré que les phases ZnO et  $Zn_2TiO_4$  sont anisotropes tandis que les phases  $TiO_2$  (anatase et rutile) sont isotropes. La phase spinelle normale  $Zn_2TiO_4$  a été formée à partir d'une solution solide de ZnO et d'anatase  $\alpha$ - $TiO_2$ , par contre la phase spinelle inverse  $Zn_2TiO_4$  a été produite à partir d'une solution solide de ZnO et  $r$ - $TiO_2$  (Manik *et al.*, 2003; Manik and Pradhan, 2006). D'autres travaux ont montré que la phase  $ZnTiO_3$  se forme simultanément avec la phase spinelle  $Zn_2TiO_4$  au cours du broyage mécanique d'un mélange de poudres de ZnO et d'anatase  $\alpha$ - $TiO_2$  avec un rapport molaire de 1:1 pendant différents temps de broyage avec une vitesse de rotation de 400 trs/min et un rapport masse bille/masse poudre de 20:1. Ils ont trouvé que la poudre broyée pendant 5 min présente une meilleure compressibilité par rapport à celle broyée pendant 160 min (Labus *et al.*, 2005).

### **I.2.7. Domaine d'application des titanates de zinc**

Le système ZnO– $TiO_2$  a toujours attiré l'attention des chercheurs en raison de son importance dans différents domaines d'applications (P.K Jain *et al.*, 2010; Divya N.K *et al.*, 2014; G. M. Zeer *et al.*, 2015; Raveendra *et al.*, 2015; Chandrasekaran *et al.*, 2017; Zukuls *et al.*, 2018) et en particulier dans l'industrie chimique, le domaine de la peinture et des pigments blancs (Daou *et al.*, 2017; Kobwittaya *et al.*, 2017). Le progrès rapide de la technologie et le développement des diélectriques micro-ondes nécessite l'utilisation de ces matériaux qui s'avèrent être de bons candidats pour les résonateurs diélectriques et filtres dans les dispositifs à micro-ondes (H.T. Kim *et al.*, 1998; Obradovic *et al.*, 2007; S. Roopas Kiran *et al.*, 2008; Liu, 2012; Wang *et al.*, 2014). Les titanates de zinc sont utilisés comme sorbants catalytiques à hautes températures pour l'élimination du soufre dans les gaz (Madelene Dancila *et al.*, 2014). Ils sont utilisés aussi comme capteurs de gaz, barrières métal-air, catalyseurs haute performance pour la réduction de CO et NO, matériaux photocatalytiques et en microélectronique (Abdullah *et al.*, 2017; Rajendar *et al.*, 2017; Siwinska-Stefanska *et al.*, 2018). Le métatitanate de zinc  $ZnTiO_3$  (Naidu *et al.*, 2018) et l'orthotitanate de zinc  $Zn_2TiO_4$  sont des matériaux électro-céramiques présentant des propriétés diélectriques très intéressantes.

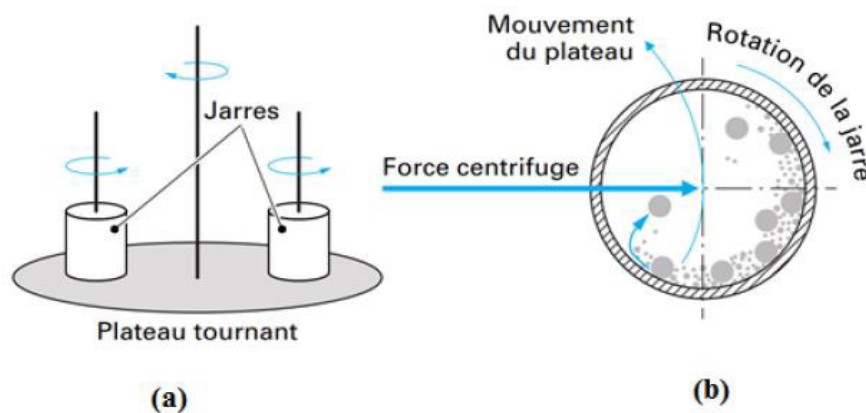
***METHODE D'ELABORATION  
&  
TECHNIQUES DE CARACTERISATION***

Dans ce chapitre, nous décrivons les principales étapes d'élaboration des céramiques par la méthode classique dite "solide", l'optimisation des conditions et des paramètres d'élaboration. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation structurale, microstructurale et optique à savoir: la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, les spectroscopies Raman et infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie à force atomique et la spectrométrie UV/visible.

## II.1. Elaboration des céramiques

### II.1.1. Broyage mécanique haute énergie

Des poudres commerciales de ZnO et TiO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, de pureté 99,99%) avec un rapport molaire de 2:1 ont été mélangées puis séchées à une température de 120°C pendant quelques heures pour éliminer l'humidité. Le broyage mécanique sert à réduire la taille des particules et augmenter la réactivité des poudres initiales. Le broyage implique simultanément et de façon répétitive la fracture, la déformation et le soudage à froid des particules soumises à des impacts agressifs à l'intérieur des jarres. Le broyage du mélange de poudres ZnO et TiO<sub>2</sub> a été réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire type Fritsch Pulverisette P7. Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposés deux jarres tournantes elles-mêmes dans le sens opposé (*Figure II.1a*). La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi des jarres avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée (*Figure II.1b*).



*Figure II.1 (a) Principe de mise en rotation des jarres et (b) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (coupe horizontale).*

Les mélanges de poudres ont été broyées pendant 6, 12 et 18 h avec une vitesse de rotation des jarres de 700 tr/min et un rapport masse bille/masse poudre de 6:1. Afin d'éviter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toute les 30 minutes pendant 15 minutes. Différents paramètres influent sur le processus de broyage tels que: la température, le temps, le rapport massique bille/poudre et l'intensité de broyage.

#### II.1.1.1. Rapport masse bille/masse poudre

L'énergie dégagée lors du broyage est liée au rapport masse bille/masse poudre. Plus le rapport est grand plus le nombre de collisions par unité de temps est grand, ce qui engendre une augmentation de la température locale et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide.

#### II.1.1.2. Intensité de broyage

Ce paramètre est très important car il est lié à l'énergie de broyage et par conséquent à la puissance générée au cours du processus. Un broyage intensif augmente la vitesse des chocs bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre et entraîne une augmentation de l'énergie transférée aux particules de poudres et dissipée sous forme de chaleur.

#### II.1.1.3. Température de broyage

La température est l'un des paramètres les plus cruciaux du broyage. Lors du contact des billes avec la poudre, une grande partie de l'énergie cinétique des billes transférées à la poudre se transforme en chaleur, d'où une élévation locale de la température dans la zone du cisaillement. Selon la nature des poudres initiales, le broyage peut se faire à température ambiante ou à la température de l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

#### II.1.1.4. Temps de broyage

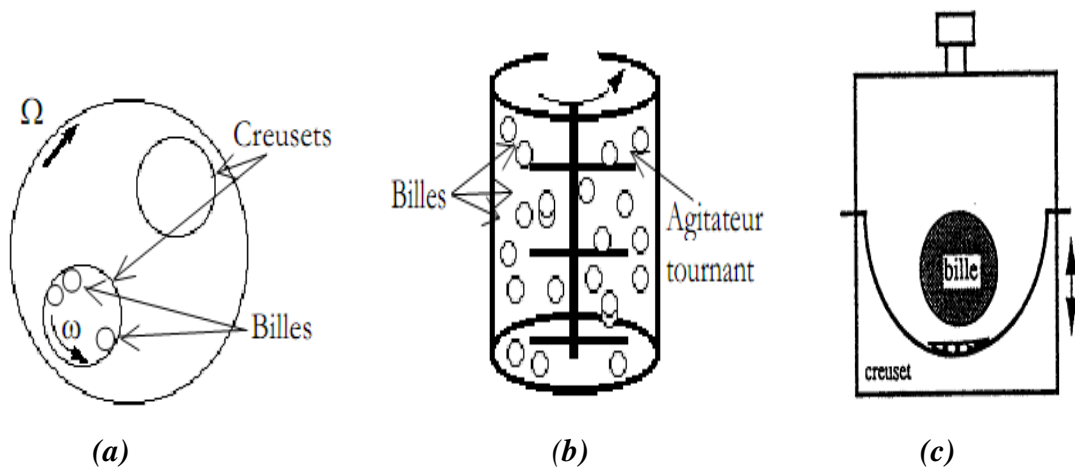
La température est liée aux conditions de broyage et change en fonction du temps, du rapport masse bille/masse poudre, de la nature des poudres de départ, de l'intensité et du type de broyeur. Il représente la durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire.

#### II.1.1.5. Type de broyeur

Les broyeurs les plus utilisés sont: le vibratoire, le planétaire et l'attriteur. Ils diffèrent par la capacité, la vitesse (énergie) et l'efficacité de broyage. **1. Broyeur planétaire:** dans lequel un certain nombre de billes sont placées avec la poudre dans deux jarres fixées à un plateau tournant en sens opposé. (*Figure II.2a*). L'avantage de ce type de broyeur réside dans la forte énergie d'impact et la grande fréquence d'impact qui peuvent réduire la durée du processus de broyage.

2. **L'attriteur**: le broyage se fait par frottement des billes sur la poudre. Les billes et la poudre sont placées dans une cuve traversée par un axe équipé de bras vertical qui brassent les billes et la poudre. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 trs/min (**Figure II.2b**).

3. **Broyeur vibratoire** basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence. Son principe consiste à agiter la charge (poudre+bille) selon trois directions perpendiculaires. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire et présente l'avantage de produire des poudres nanocristallines dans un temps relativement court (**Figure II.2c**).



**Figure II.2:** a) Broyeur planétaire (vue de dessus) ; b) Broyeur à attrition ; c) Broyeur vibratoire.

### II.1.2. Calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres calcinées ou chamotte en une poudre ayant une composition et une structure cristalline bien déterminées. Cette poudre est soumise à un cycle thermique sous atmosphère contrôlée, ce qui conduit aux phénomènes de diffusion en phase solide, et par conséquent la formation de la phase recherchée. Le traitement de calcination (**Figure II.3**) a été fait en trois (03) étapes: une montée en température jusqu'à 900°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min, suivie d'un maintien d'une durée de deux (02) heures puis un refroidissement lent dans le four. Le traitement de calcination a été réalisé dans un four à moufle à régulation programmable type Kejia KJ-1800-81C (**Figure II.4**), permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont: la vitesse de montée en température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement ainsi que l'atmosphère.

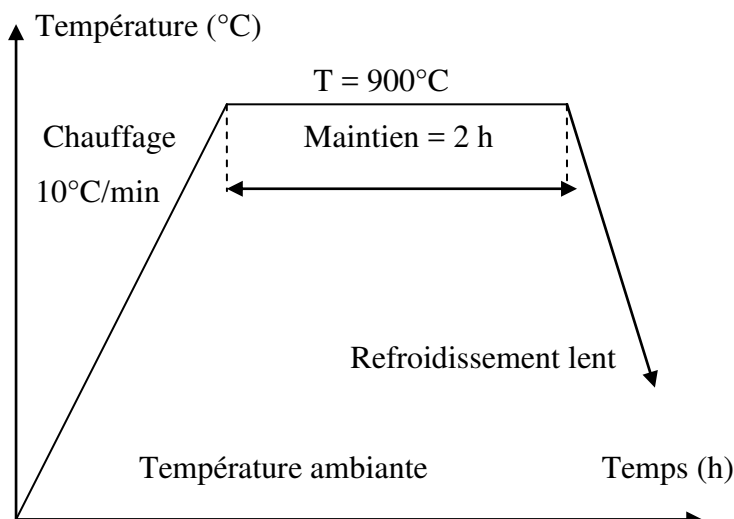


Figure II.3: Cycle de traitement de calcination.



Figure II.4: Four de calcination.

### II.1.3. Mise en forme

La poudre calcinée a été séchée dans une étuve à 120°C pendant quelques heures, puis broyée manuellement dans un mortier en agate pendant quinze (15) minutes afin de réduire les gros agglomérats formés lors de la calcination. Le compactage a été effectué par pressage uniaxial sous une charge de 50 MPa pendant une minute. Le but du compactage est d'augmenter la densité des échantillons élaborés par le rapprochement et la déformation des grains solides à l'aide d'une pression externe et l'obtention de comprimés (ou pièces) ayant la forme et les dimensions désirées.

### II.1.4. Frittage

Le frittage permet de transformer la poudre compactée en une masse solide dense ou poreuse et cohérente sous l'action de la chaleur. Il est largement utilisé pour améliorer la qualité de la poudre compactée. Ce traitement présente l'étape essentielle du processus d'élaboration des céramiques et se fait de la même manière que le cycle de calcination. Les pastilles ont été frittées à une température de 1100°C pendant quatre (04) heures dans un four à moufle type Kejia KJ-1800-81C. La vitesse de montée en température est de 10°C/min (Figure II.5). Les pastilles frittées (Figure II.6) des poudres broyées pendant 6 h et 18 h sont appelées pastille 6 h et pastille 18 h, respectivement.

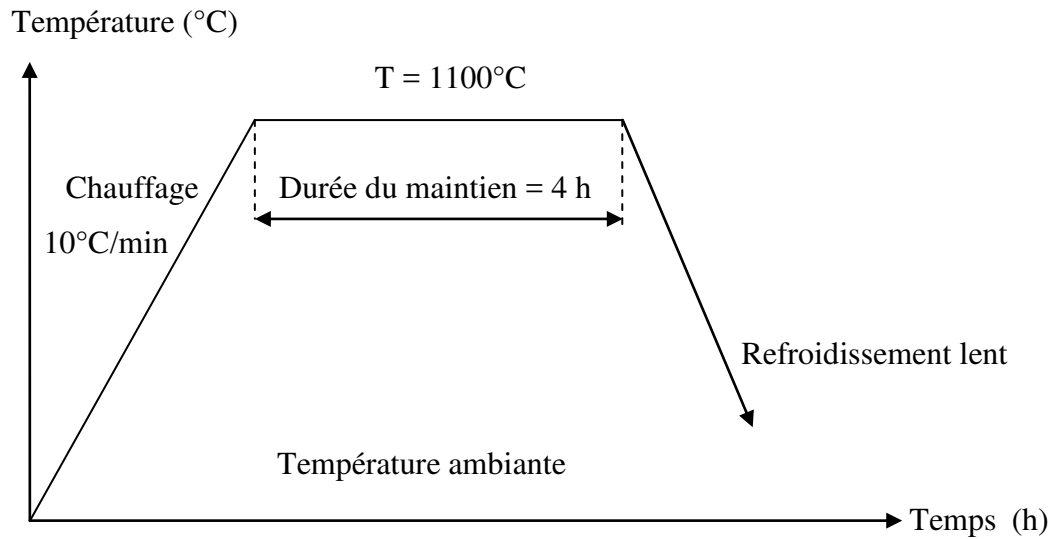


Figure II.5: Cycle de traitement de frittage des pastilles.

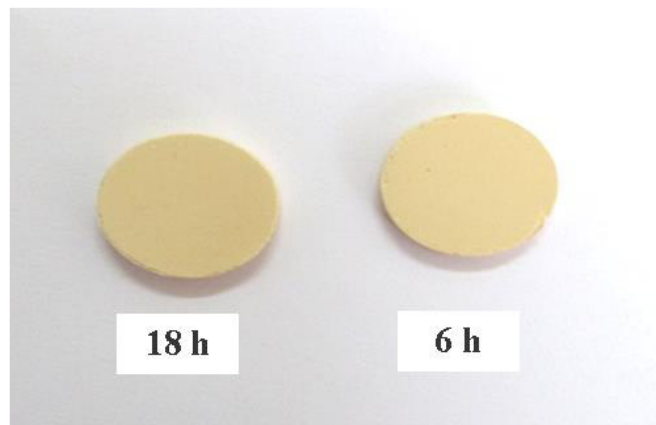


Figure II.6: Pastilles 6 h et 18 h.

Le frittage vise à densifier le matériau obtenu par la diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains (*Figure II.7*). Cette densification est fonction de la pression, la température et la durée du palier (Belghalem *et al.*, 2014). Lors du frittage, le principal phénomène physique mis en jeu est la diffusion à l'état solide qui se fait à travers les différentes interfaces du matériau qui sont la surface, les joints de grains et le volume des grains (Guyon, 2015). Le frittage se déroule en trois étapes qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier du frittage (Croquesel, 2015).

### II.1.4.1. Etape initiale

L'étape initiale est réalisée durant la montée en température. Le raccordement de liens et zones de contact (ponts, cous ou cols) entre les grains de poudre commence à croître et se termine par l'apparition des premiers joints de grains qui se forment à chaque col puisque chaque particule possède des orientations cristallines différentes. Ceci explique le début de la tenue mécanique du matériau. La densité relative de l'échantillon au premier stade de frittage est inférieure à 65 % de la densité théorique (Gendron, 2001).

### II.1.4.2. Etape intermédiaire

La diffusion aux joints de grains provoque une densification du matériau. Cette densification se manifeste par une croissance des grains et un arrondissement des pores. Les pores situés en périphérie des joints de grains ont la forme cylindrique et deviennent sphériques à la fin du 2<sup>ème</sup> stade. La densité relative du matériau est comprise entre 65% et 92 % de la densité théorique (Kitouni, 2013).

### II.1.4.3. Etape finale

Elle est caractérisée par une importante croissance des grains et la fermeture des pores (arrondissement et coalescence des pores) bien que la densification soit ralentie. Les pores deviennent sphériques et isolés à l'intérieur du matériau. La densité atteint 92% à 99% de la densité théorique (Derlet, 2017).

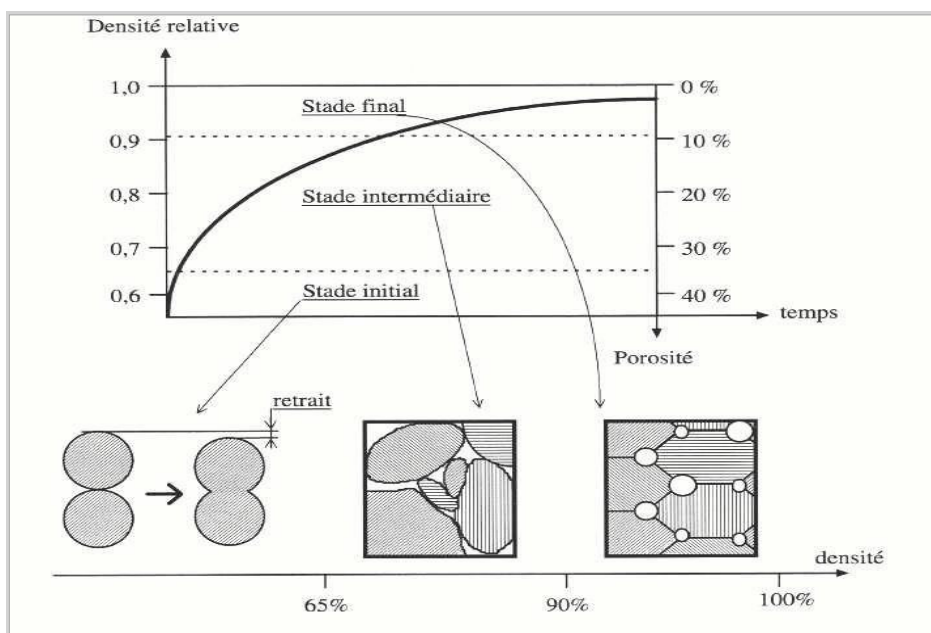


Figure II.7: Les trois stades du frittage.

La granulométrie des poudres de départ, la température (cinétique et palier) et l'atmosphère du frittage ont une influence sur la densité, la taille et la forme de grains ainsi que l'homogénéité de la composition du matériau élaboré.

#### **II.1.4.3.1. Granulométrie des poudres de départ**

La forme et la distribution de la taille des particules des poudres initiales jouent un rôle essentiel dans le traitement de frittage. Les particules de petites tailles activent la cinétique de frittage et rendent la diffusion plus facile. Les fines particules favorisent la formation d'agglomérats qui peuvent être mal dispersés dans le mélange de poudres. Pour les poudres à grosses particules, l'arrangement des grains sera plus difficile et la porosité sera plus élevée. L'empilement est maximal pour des poudres de granulométrie régulière.

#### **II.1.4.3.2. Température et temps de palier**

La maîtrise de la pente et la durée du frittage permettent d'atteindre une densification complète du matériau. A basse température, l'établissement de contact intergranulaire est prépondérant. Une prolongation exagérée de celle-ci favorise les diffusions de surface sans densification, ce qui conduit à des hétérogénéités dans la céramique et la génération des cavités au cours de la densification. De plus, si la durée de frittage est excessive, le grossissement des grains devient trop important, ce qui est défavorable aux propriétés mécaniques et électriques de la céramique.

#### **II.1.4.3.3. Atmosphère de frittage**

Le frittage peut être réalisé sous différentes atmosphères. Les pièces frittées sous air sont exposées à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui altère leurs caractéristiques physico-chimiques. Par contre, une atmosphère neutre comme l'azote ou l'argon assure une protection des échantillons contre la corrosion à haute température.

Les échantillons ont été frittés en phase solide. Le transport de matière est régi par la réduction de l'énergie totale du système à travers la formation des joints de grains (diffusion volumique) qui remplacent les surfaces libres (diffusion superficielle) dont les énergies sont généralement plus importantes (Bichaud, 2016). La diminution de l'énergie interfaciale est réalisée par le transport de matière vers les contacts où se forment les cous entre les particules. Il existe différents mécanismes de frittage ou différents modes de

transport de matière depuis les sources (surfaces, joints de grains, défauts) vers les puits ou les ponts de raccordement. Selon les mécanismes de transport mis en jeu, on distingue deux types de frittage: le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Dans le frittage en phase solide, on trouve la diffusion aux joints de grains, la diffusion en volume et l'écoulement visqueux. Dans le frittage en phase liquide, on trouve la diffusion en surface et le mécanisme d'évaporation–condensation (Jeaidi, 2017).

## **II.2. Techniques de caractérisation**

### **II.2.1. Diffraction des rayons X**

La diffraction de rayons X est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet l'obtention d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales telles que: les phases existantes et leurs proportions, la structure cristalline, la taille des grains et le taux de microdéformations. Les diffractogrammes des poudres broyées et des pastilles ont été réalisés sur un diffractomètre de type PanAlytical en utilisant une anticathode en cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406$  nm. Les diffractogrammes ont été enregistrés en géométrie Bragg-Brento ( $\theta-2\theta$ ) dans la gamme angulaire de 5 à 120° avec un pas de 0,01°. Les diffractogrammes ont été ajustés par la méthode Rietveld en utilisant le programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) qui permet une caractérisation moyenne des paramètres structuraux et microstructuraux du matériau (Lutteroti, 2000).

#### **II.2.1.1. Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X**

La méthode de Rietveld (Rietveld, 1969) consiste à comparer les profils des pics expérimentaux avec ceux générés par une fonction des intensités intégrées, par la minimisation de type moindres carrées. L'algorithme de Rietveld tient compte des caractéristiques instrumentales (courbe de résolution du diffractomètre), des paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres de déplacement) et paramètres microstructuraux de l'échantillon (taille et déformation des cristallites). Les facteurs de profils,  $R_p$  et profils pondérés,  $R_{wp}$  sont définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (II.1)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \quad (II.2)$$

Où  $y_i$  et  $y_{ci}$  sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurée et calculée à l'étape  $i$ , et  $w_i = 1/y_i$  le poids associé à l'intensité  $y_i$ ; le programme d'affinement minimise la fonction  $M$  ou résidu donné par:

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (II.3)$$

Pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé, la qualité de l'affinement Rietveld est suivie à travers la valeur de la grandeur  $\chi$  ou goodness of fit:

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Avec} \quad R_{exp} = \left[ \frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right] \quad (II.4)$$

Où  $N$  et  $P$  sont, respectivement, les nombres de points mesurés et de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement,  $\chi^2$  doit tendre vers 1.

La fonction de profil des pics de diffraction,  $h(2\theta)$ , représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg  $2\theta$ . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions:

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (II.5)$$

La fonction  $g(2\theta)$  représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et  $f(2\theta)$  est liée à l'état microstructural de l'échantillon. La largeur intégrale ( $\beta$ ) est donnée par:

$$\beta_h = \beta_f + \beta_g \quad (II.6)$$

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti donnée par:

$$H^2 = U.tang^2\theta + V.tang\theta + W \quad (II.7)$$

Où  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont les coefficients de Caglioti et  $H$  la largeur à mi-hauteur. Cette expression et ses dérivées permettent de modéliser la fonction de résolution instrumentale et de rendre compte des effets d'élargissement isotropes dus à la diminution de la taille des cristallites et/ou l'augmentation du taux de microdéformations.

La taille des cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. L'élargissement total,  $\pm\Delta 2\theta$ , de part et d'autre de la position angulaire  $2\theta$  du pic de Bragg, correspond à la largeur intégrale  $\beta = 2\Delta(2\theta)$ . L'élargissement total du pic de Bragg  $\beta$  est inversement proportionnel à la taille des cristallites et est donné par la formule de Scherrer :

$$\beta = 0,9 \lambda/L \cos \theta \quad (II.8)$$

Où  $\beta$  (rad) est l'élargissement du pic de diffraction ;  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement utilisé, et  $L$  la taille des cristallites. L'effet des microcontraintes se traduit par une distribution des distances inter-réticulaires autour de la valeur normale  $d_0$  sans la présence de contraintes. Cette distribution entraîne un élargissement du profil du pic de diffraction autour de sa position d'origine donnée par l'expression :

$$\beta_f = 4\sigma \tan \theta \quad (II.9)$$

Où  $\sigma$  est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire,  $d$ , pour quantifier la distorsion du réseau cristallin.

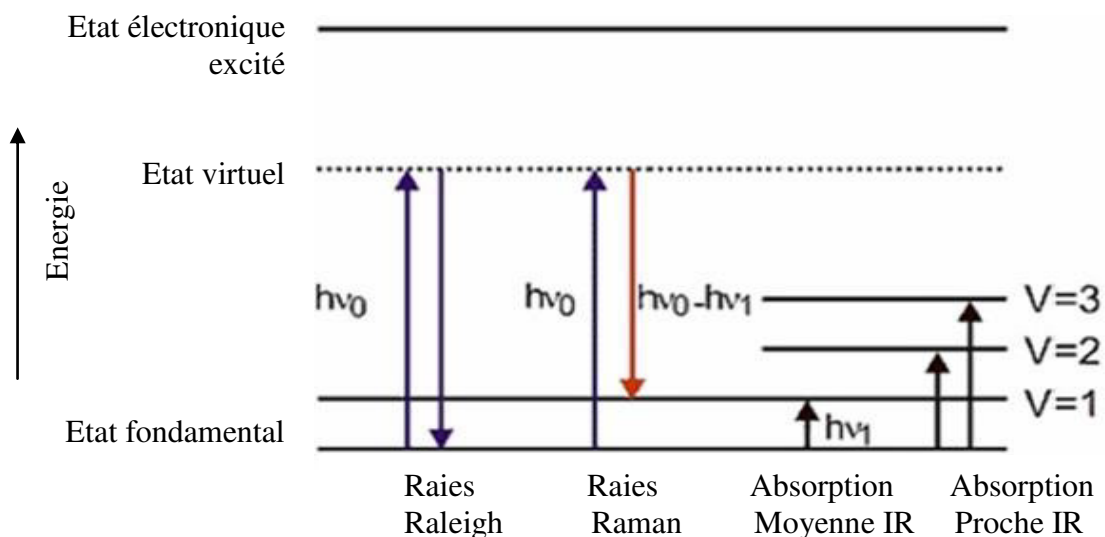
### **II.2.2. Microscopie électronique à balayage**

Son principe consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau très fin d'électrons primaires accélérés avec une tension allant de 1 à 30 kV. Sous l'impact du faisceau des électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau incident. La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse qui permet d'examiner la morphologie des particules des poudres broyées et des pastilles frittées. Les pastilles frittées ont été préalablement métallisées par pulvérisation d'une couche mince en or, afin d'éviter l'accumulation des charges électriques à la surface du matériau et d'augmenter l'émission d'électrons secondaires, ce qui améliore la qualité de l'image.

L'étude morphologique des poudres broyées et des pastilles frittées a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage type EVO/MA25-Zeiss avec un grossissement qui varie de 4x à 300.000x et une résolution de 25 à 4 nm. Ce microscope est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie X (EDX) qui permet de déterminer l'analyse élémentaire.

### II.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique qui met en évidence les vibrations moléculaires. Elle est complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR). La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la composition moléculaire et la structure du matériau. La *Figure II.8* montre les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fourni un spectre Raman. Chaque pic représente un décalage Raman de l'énergie de la lumière incidente ( $h\nu_0$ ).



*Figure II.8: Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle (Bensouyad, 2011).*

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés comme la nature des atomes, les distances interatomiques, la symétrie, la constante des forces et

structures cristallines. Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide de l'équipement Senterra R200L en utilisant une longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 532$  nm.

#### **II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR: Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy) est une méthode fréquemment utilisée pour l'étude des structures, liaisons et propriétés chimiques des matériaux. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon et la mesure de la quantité de lumière absorbée, en fonction de la longueur d'onde. Le signal qui en résulte au niveau du détecteur est un spectre qui représente une "empreinte moléculaire" de l'échantillon. La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permet d'effectuer l'analyse des éléments chimiques présents dans le matériau. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouve les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois classes:

- Proche infrarouge:  $\lambda = 0,8$  à  $2,5$   $\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ );
- Moyen infrarouge:  $\lambda = 2,5$  à  $25$   $\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ );
- Lointain infrarouge:  $\lambda = 25$  à  $1000$   $\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Le dispositif expérimental utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque Thermo Nicolet Nexus 870 dans une gamme spectrale qui s'étend de  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$  ( $2,5$ – $25$   $\mu\text{m}$ ) et qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

#### **II.2.5. Microscopie à force atomique**

La technique d'analyse par microscopie à force atomique (AFM atomic force microscopy) a connu un essor très important et s'est imposée comme un outil incontournable de caractérisation des surfaces. Cette technique est basée sur l'interaction entre une pointe de dimension nanométrique et la surface de l'échantillon. Elle permet à la fois une visualisation de la topographie et une cartographie des caractéristiques électriques, magnétiques... de surface. C'est une technique à sonde locale qui permet d'observer le relief d'une surface. Son principe consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche ou au contact de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction et fournir des profils 3D, avec une résolution allant jusqu'au  $2\text{\AA}$  verticalement et quelques nanomètres latéralement. Le microscope à force atomique joue le même rôle qu'un profilomètre à très haute résolution nanométrique, à travers l'étude topographique des surfaces. Il permet aussi de

mesurer la rugosité des surfaces laquelle s'exprime aussi par la rugosité moyenne quadratique r.m.s (Root Mean Square) qui représente la moyenne de l'écart moyen des pics de rugosité de surface, exprimée en nm et dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{r.m.s} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n - 1}} \quad (\text{II.10})$$

Où  $Z_m$  est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée ;  $Z_i$  est la valeur courante de la hauteur et  $n$  le nombre de points de mesure.

La caractérisation des pastilles frittées a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique de type MFP3D Asylum Research avec un scan scope de  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ .

## **II.2.6. Mesures optiques**

La spectrométrie UV/visible est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR). Elle permet d'analyser le spectre électromagnétique d'un corps simple ou composé (solide, liquide ou gazeux), de déterminer l'énergie de transition (gap d'un matériau semi-conducteur, les transitions atomiques, ...) et l'indice de réfraction optique, etc. Les mesures optiques ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-3600 plus dans gamme spectrale qui s'étend de 300 à 800 nm avec une résolution de 5 nm.

### **II.2.6.1. Mesure du gap optique**

La famille des matériaux semi-conducteurs, à bande interdite de l'ordre de 1 eV, peut être divisée en deux groupes: les matériaux à gap direct comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect comme le silicium (colonne IV). La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: diagramme E (énergie) – k (vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les bandes de conduction et de valence.

On parle de gap direct (bande interdite), lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de k)

(Figure II.9.a). La nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction rayonnement matière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. Dans un semi-conducteur à gap direct, on peut dire qu'un électron du haut de la bande de valence qui acquière une énergie  $E_g$  passe dans la bande de conduction sans changer de quantité de mouvement (Chovet and Masson, 2004). Alors que pour le gap indirect, le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (différents vecteurs d'onde  $k$ ) (Figure II.9.b). A basse température, ou il y a peu de phonons dans le cristal, la transition n'est possible que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (Chovet and Masson, 2004).

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc dans la région de forte absorption :

$$\alpha h\nu = d (h\nu - E_g)^n \quad (II.11)$$

Avec  $h\nu$  l'énergie photonique;  $E_g$  le gap optique et  $d$  une constante.

Le gap optique est calculé à partir de la courbe carrée du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$  en extrapolant la courbe à l'axe des énergies.

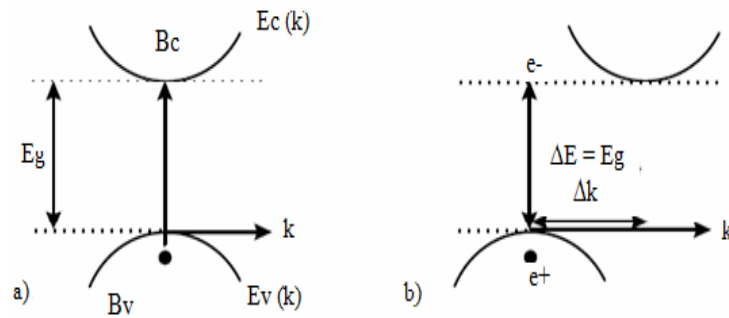


Figure II.9: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect.

# ***RESULTATS***

## ***&***

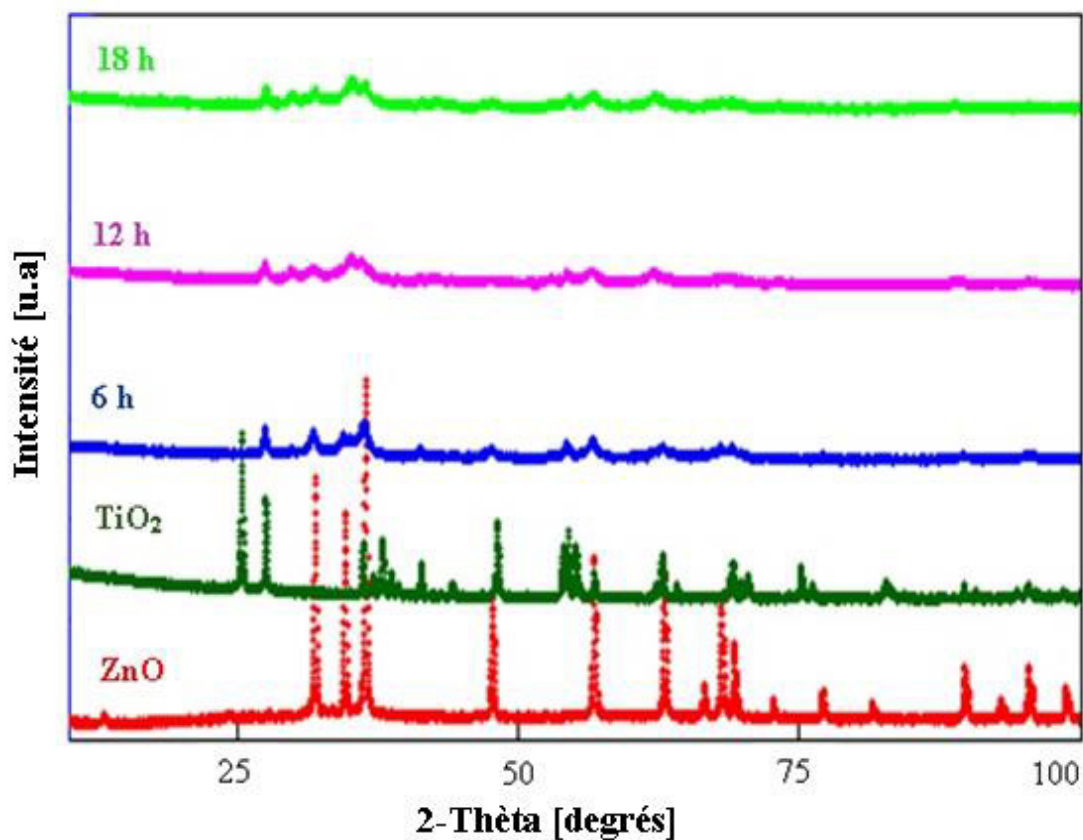
# ***DISCUSSIONS***

Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats expérimentaux de l'analyse morphologique, structurale, microstructurale du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  des poudres broyées et des pastilles frittées. L'absorbance et l'énergie de gap des pastilles frittées seront également discutées.

### III.1. Etude structurale et microstructurale

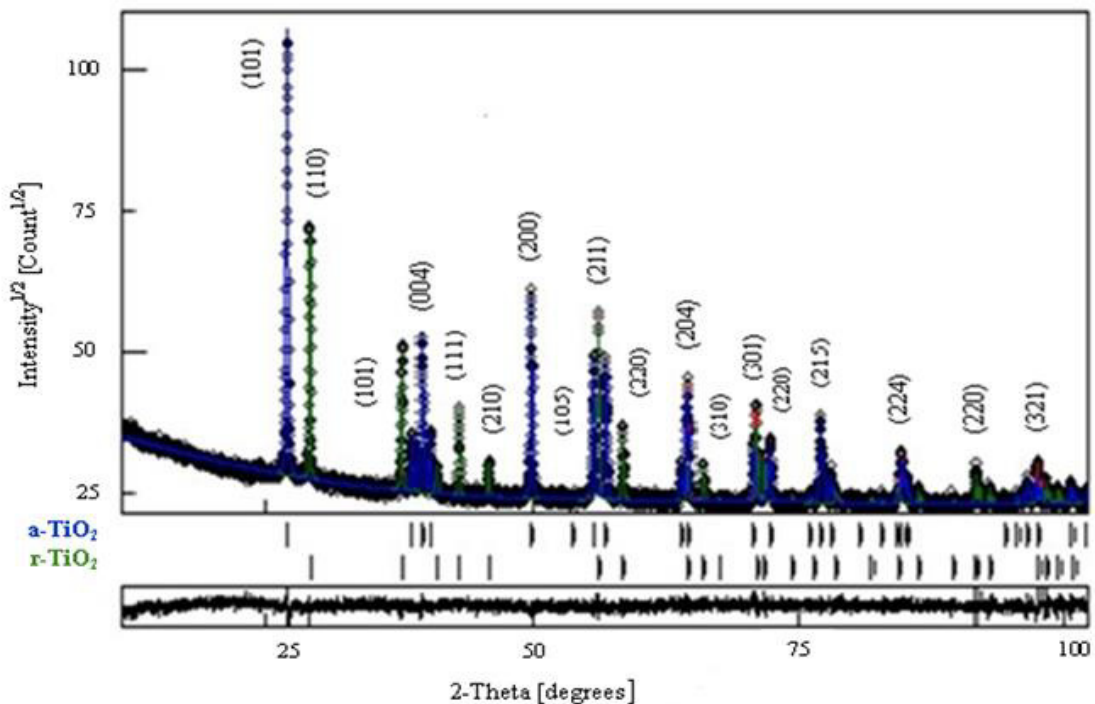
#### III.1.1. Poudres

Les diffractogrammes de rayons X des poudres de départ ZnO et TiO<sub>2</sub> et des mélanges 2ZnO–1TiO<sub>2</sub> broyés pendant 6, 12 et 18 h sont présentés dans la **Figure III.1**. Les poudres initiales ZnO et TiO<sub>2</sub> présentent des structures bien cristallisées, caractérisées par des pics de diffraction bien distincts. Néanmoins, le mélange des poudres broyées 2ZnO–1TiO<sub>2</sub> présente des pics de diffraction assez larges avec une importante réduction de leur intensité liée à la diminution de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique et l'augmentation du taux de microdéformations ainsi que l'accumulation des défauts structuraux tels que: les dislocations, les joints de grains, les lacunes et les interstices. La déformation plastique sévère accélère le processus de la diffusion des éléments, formant ainsi de nouvelles phases et/ou des solutions solides d'insertion ou de substitution ce qui explique le décalage des pics de Bragg.



**Figure III.1:** Diffractogrammes de rayons X des poudres de départ ZnO, TiO<sub>2</sub> et du mélange 2ZnO–1TiO<sub>2</sub> broyé pendant 6, 12 et 18 h.

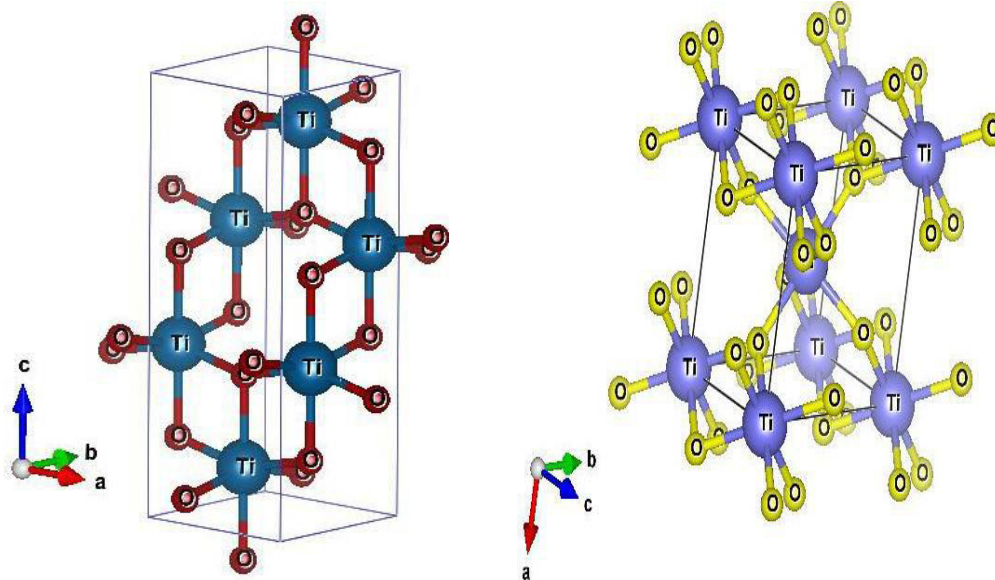
L'affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre  $\text{TiO}_2$  (**Figure III.2**) a révélé la présence de deux phases: le rutile r- $\text{TiO}_2$  et l'anatase a- $\text{TiO}_2$ . La maille élémentaire du rutile est de symétrie tétragonale, de paramètres cristallins  $a_0 = 0,45937$  nm et  $c_0 = 0,29582$  nm et de groupe d'espace P42/mnm (Fiche ICSD N°: 01-077-0440). Dans la structure du rutile, le titane (Ti) occupe le site 2a et l'oxygène (O) occupe le site  $4f^3$ . Tandis que l'anatase cristallise dans le groupe d'espace I41/amd, avec le titane (Ti) dans le site 4a et l'oxygène (O) dans le site  $8e^2$ . La structure de l'anatase est tétragonale avec des paramètres cristallins  $a_0 = 0,3785$  nm et  $c_0 = 0,9514$  nm (Fiche ICSD N°: 00-021-1272). Les résultats de l'affinement Rietveld des poudres  $\text{TiO}_2$  sont présentés dans le **Tableau III.1**. On constate que la fraction volumique de l'anatase (67%) est deux fois plus élevée que celle du rutile (33%), alors que la taille des cristallites de l'anatase est plus faible (441 nm) que celle du rutile (817 nm). On remarque aussi une légère déviation dans les positions des atomes d'oxygène (O) pour les deux structures de  $\text{TiO}_2$  le rutile (0,30486, 0,30586, 0) et l'anatase (0, 0, 0,20685). Les fluctuations relatives des paramètres cristallins (a et c) par rapport à ceux d'un cristal parfait ( $a_0$  et  $c_0$ ) c'est-à-dire  $\Delta a = (a-a_0)/a_0$  et  $\Delta c = (c-c_0)/c_0$ , peuvent être liées à la technique d'élaboration des poudres commerciales.



**Figure III.2:** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X des poudres  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau III.1:** Paramètres cristallins ( $a$ ,  $c$ ), taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases des poudres  $\text{TiO}_2$ .

Phases		r-TiO <sub>2</sub>		a-TiO <sub>2</sub>	
a (nm) $\pm 10^{-4}$		0,45570		0,37549	
c (nm) $\pm 10^{-4}$		0,29354		0,94383	
$\Delta a$ (%)		- 0,79		- 0,79	
$\Delta c$ (%)		- 0,76		- 0,79	
Fraction volumique (%)		33		67	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$		817		441	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		0,3		3,5	
Occupation	Atomes	Ti1	0,998	Ti1	1,00
		O1	0,968	O1	0,972
Position des atomes	x	Ti1	0	Ti1	0
		O1	0,30486	O1	0
	y	Ti1	0	Ti1	0
		O1	0,30586	O1	0
	z	Ti1	0	Ti1	0
		O1	0	O1	0,20685



**Figure III.3:** Structures du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

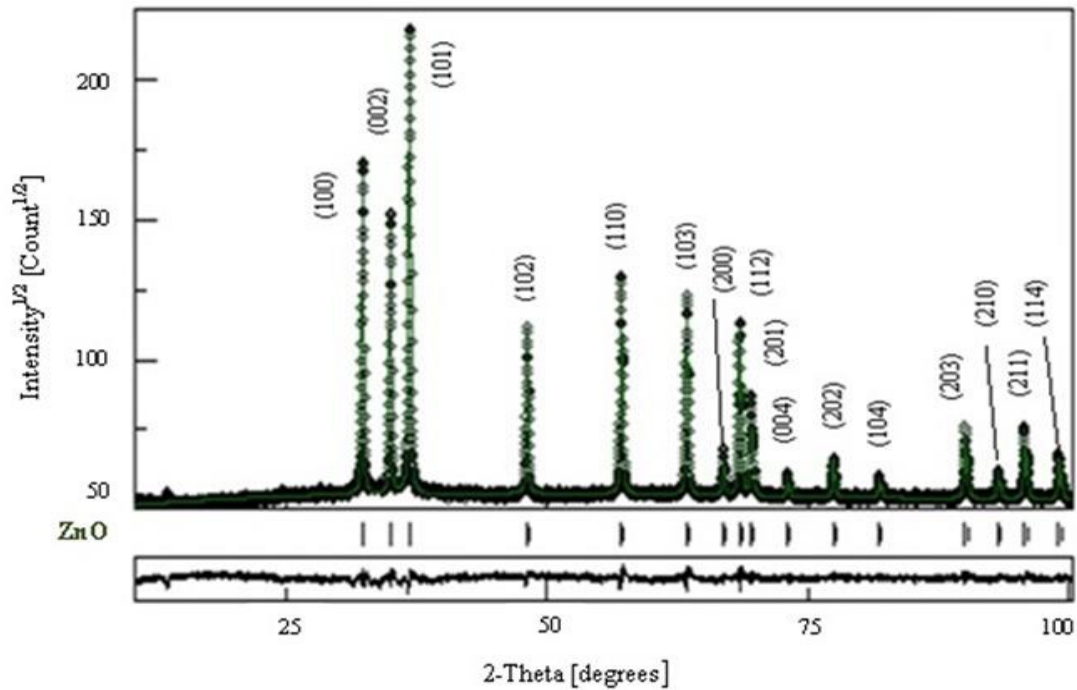
La structure du dioxyde de titane présentée dans la **Figure III.3** montre que les atomes de titane (Ti) occupent les sites (0, 0, 0) tandis que les atomes d'oxygène (O) occupent les sites (0,3053, 0,3053, 0) et (0, 0, 0,2066) dans le rutile et l'anatase, respectivement. Les atomes de titane (Ti<sup>4+</sup>) sont liés à six atomes d'oxygène (O<sup>2-</sup>) formant des octaèdres de formule TiO<sub>6</sub> mais qui se distinguent par le compactage et le mode d'assemblage des octaèdres. L'anatase est composé d'octaèdres d'oxygène irréguliers qui partagent les arêtes, créant les plans (101) et donnant une structure tétragonale. Dans le rutile, les octaèdres d'atomes d'oxygène sont reliés de façon régulière par les sommets formant les plans (001).

L'affinement Rietveld de la poudre ZnO est montré dans la **Figure III.4**. L'oxyde de zinc présente une structure cristalline hexagonale wurtzite avec des paramètres cristallins a<sub>0</sub>=0,32417 nm et c<sub>0</sub>=0,51876 nm (Fiche ICSD N°: 01-079-0205) et de groupe d'espace P63mc. Chaque atome est en coordination tétraédrique, soit chaque cation est entouré de quatre atomes d'oxygène (O) et chaque anion est entouré de quatre atomes de zinc (Zn). La structure est formée de l'alternance de plans d'atomes de zinc et d'oxygène (Özgür *et al.*, 2005). A noter que le diffractogramme de rayons X montre une orientation préférentielle des grains dans le plan (101) perpendiculaire à l'axe c du réseau hexagonal du ZnO, ce qui confirme que la structure est wurtzite, dont le pic principal (101) est situé à 2θ ~ 36,79°.

Les résultats de l'affinement Rietveld de la poudre ZnO à savoir: la taille moyenne des cristallites (<L>), le taux moyen des microdéformations (<σ<sup>2</sup>><sup>1/2</sup>) et les positions des atomes sont résumés dans le **Tableau III.2**. Dans un cristal parfait, les atomes de zinc (Zn) sont positionnés dans les sites (0,3333, 0,6667, 0) et les sites (0,3333, 0,6667, 0,3819) sont occupés par les atomes d'oxygène (O). On remarque une légère fluctuation dans les positions d'oxygène (O) (0,33323, 0,66689, 0,38190). La taille des cristallites est de l'ordre de 221 nm.

**Tableau III.2:** Paramètres cristallins (a, c), taille des cristallites <L>, taux de microdéformations <σ<sup>2</sup>><sup>1/2</sup>, et positions des atomes de poudres ZnO.

Phases	a (nm) ±10 <sup>-4</sup>	c (nm) ±10 <sup>-4</sup>	Δa (%)	Δc (%)	<L> (nm) ±4	<σ <sup>2</sup> > <sup>1/2</sup> x10 <sup>-4</sup>	Atomes	Occup -ation	Position des atomes		
									x	y	z
ZnO	0,3247	0,5203	0,19	0,30	221	1,5	Zn1	1,00	0,33335	0,66617	0
							O1	0,974	0,33323	0,66689	0,38190



**Figure III.4:** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X des poudres ZnO.

### III.1.2. Mélange 2ZnO–1TiO<sub>2</sub>

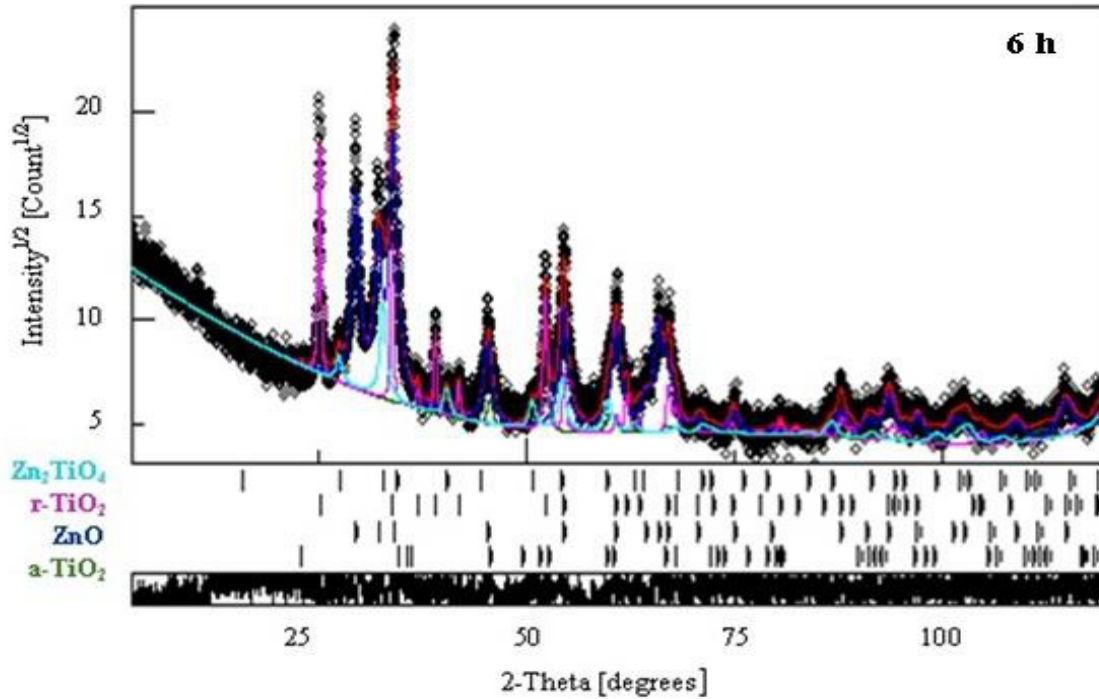
Les affinements Rietveld des diffractogrammes du mélange 2ZnO–1TiO<sub>2</sub> des poudres broyées pendant 6, 12 et 18 h sont montrés dans les **Figures III.5, III.6 et III.7**. Après 6 h de broyage, les résultats révèlent la présence de l'oxyde de zinc (ZnO), du rutile (r-TiO<sub>2</sub>), l'anatase (a-TiO<sub>2</sub>) (pour 6 h de broyage seulement) et l'apparition d'une nouvelle phase (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) de structure cubique, de paramètre cristallin  $a_0 = 0,84608$  nm et de groupe d'espace Fd-3m:2 (Fiche ICSD N°: 9001693). La formation de l'orthotitanate de zinc Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> de structure spinelle peut être obtenue lorsque la solution solide de ZnO-a-TiO<sub>2</sub> avec un excès de ZnO atteint un rapport stœchiométrique de 2:1 mol % d'une part, et lorsque les atomes de zinc (Zn), dans la phase ZnO, sont partiellement remplacés par les atomes de titane (Ti), d'autre part.

Au cours du processus de broyage mécanique, les particules de poudres sont assujetties à des phénomènes répétés de fracture et de soudage. Sous l'effet des collisions bille–poudre–bille et bille–poudre–paroi de la jarre, les particules de poudres peuvent être déformées plastiquement puis les fragments sont ressoudés entre eux. Ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes. Les particules de poudres sont fortement activées et le processus de broyage améliore à la fois les mécanismes de transport de masse et de diffusion conduisant ainsi, à

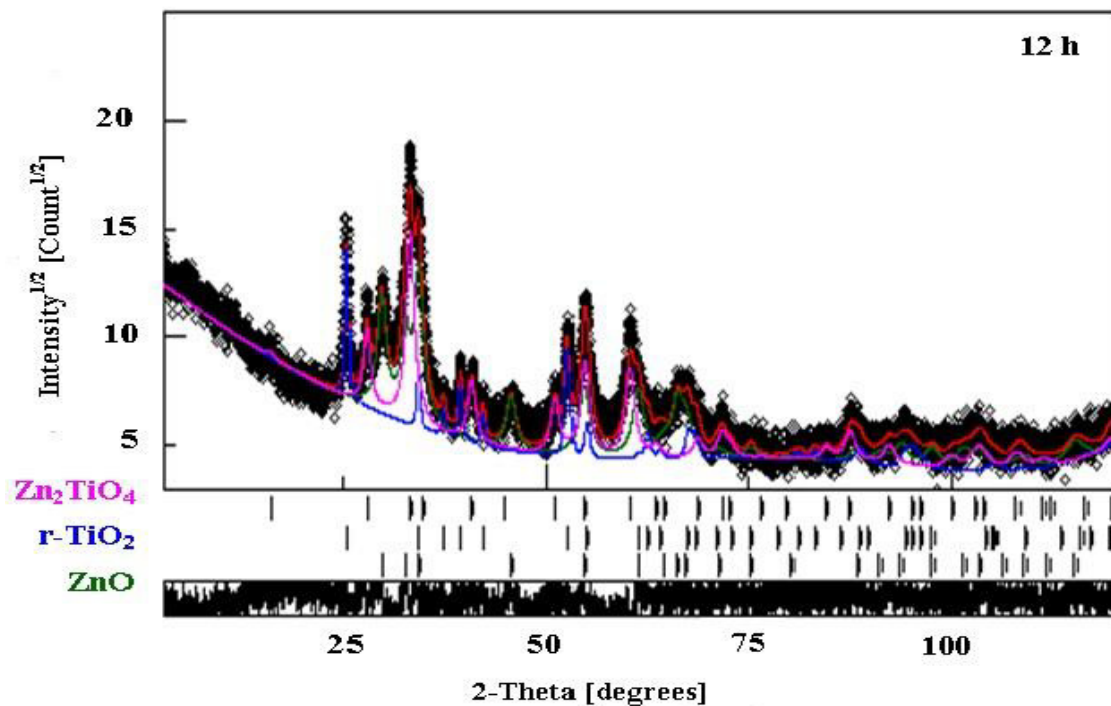
la formation de la phase cubique  $Zn_2TiO_4$  de structure spinelle qui est mise en évidence par l'apparition et/ou la disparition de certains pics de diffraction suite au mélange des poudres de départ à l'échelle atomique. Le mécanisme de formation du double oxyde, dans la réaction classique à l'état solide, peut être décrit par des paramètres thermodynamiques qui peuvent être déterminés fondamentalement par la microstructure du mélange des poudres telles que: la taille des particules, la forme des pores et la surface spécifique. Donc, le processus de broyage mécanique à température ambiante, pourrait générer l'apparition et la formation de nombreux défauts ponctuels et linéaires (dislocations, lacunes, défauts triples, joints de grains,...etc) dans les particules de poudres. La disparition totale de pics de diffraction de la phase anatase  $\alpha-TiO_2$ , à partir de 12 h de broyage, implique que cette dernière s'est transformée pour donner la phase spinelle  $Zn_2TiO_4$ . Il est bien connu que l'anatase  $\alpha-TiO_2$  contribue à la formation de la phase spinelle  $Zn_2TiO_4$ , à cause de la ressemblance des structures des deux phases (Steinike and Wallis, 1997; Kim and Yoonho, 2001).

Les spinelles de type  $A_2BO_4$  sont des oxydes métalliques complexes de formule  $A^{2+}B^{3+}O_4^{2-}$ , dont les cations A et B peuvent être du même élément ou de différents éléments. Dans cette structure, les ions oxydes forment un réseau cubique à faces centrées (empilement ABC selon la direction [111]), d'où un huitième (1/8) des sites tétraédriques sont occupés par les cations  $A^{2+}$ , alors que les cations  $B^{3+}$  occupent la moitié des sites octaédriques, et l'autre moitié étant en état tétraédrique. Chaque maille contient 8 unités donc 32 anions associés à 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Dans les spinelles, tous les cations bivalents  $A^{2+}$  occupent les sites à coordination tétraédriques (position A) tandis que les cations trivalents  $B^{3+}$  occupent les sites octaédriques (position B). Pour les spinelles inverses, tout ou une partie des cations bivalents  $A^{2+}$  sont placés en position octaédrique, et les cations trivalents  $B^{3+}$  sont remplis par des sites tétraédriques. La formule chimique devient alors  $B^{3+}(B^{3+}_{0,5} A^{2+}_{0,5})_2O_4$ . S'il y a des cations bivalents en position A et B, le spinelle est qualifié de mixte et l'on définit un taux d'inversion x donné par la formule générale  $(A^{2+}_{1-x} B^{3+}_x) (B^{3+}_{(2-x)/2} A^{2+}_{x/2})_2O_4$ . La structure spinelle obtenue est inverse de type  $A_2BO_4$ , où le site A est occupé par les atomes de zinc (Zn), le site B occupé par les ions zinc (Zn) et le titane (Ti) est disposé de manière aléatoire. Les sites A et B sont habituellement occupés par des cations plus grands et plus petits, respectivement. Puisque l'atome de Zn préfère le site A, les ions  $Ti^{4+}$  excédentaires occupent des sites octaédriques conduisant à la création de lacunes pour compenser la charge. Ceci pourrait être favorisé par le processus de broyage mécanique qui introduit de nombreux types de défauts

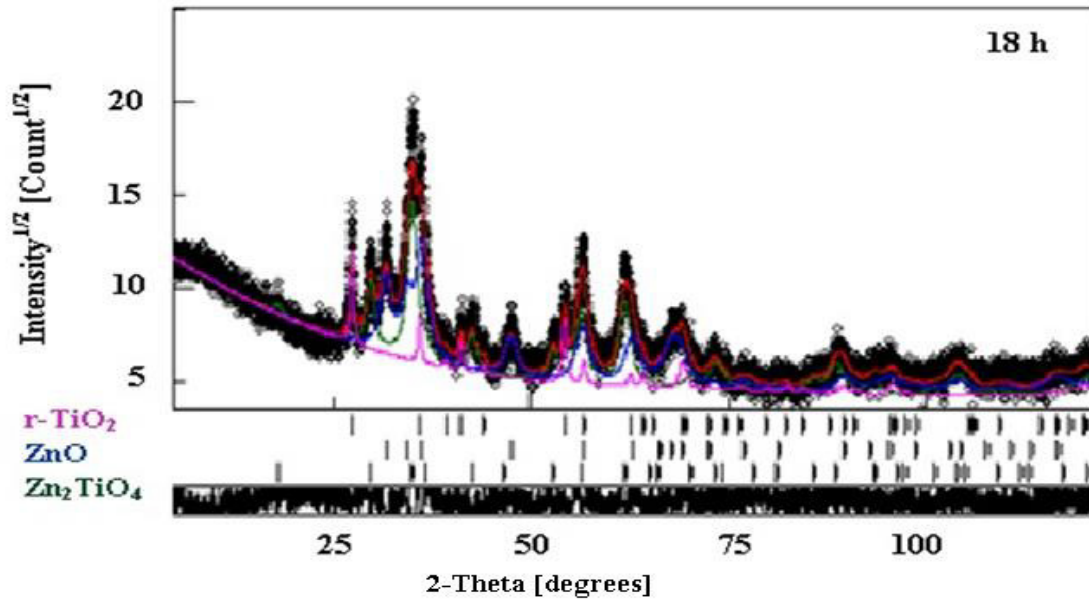
structuraux dans le réseau cristallin. Dans la structure spinelle  $Zn_2TiO_4$  (**Figure III.8**), les atomes de zinc (Zn) occupent les positions (0,125, 0,125, 0,125) et (0,5, 0,5, 0,5), les atomes de titane (Ti) occupent les sites (0,5, 0,5, 0,5) et les atomes d'oxygène (O) occupent les positions (0,260, 0,260, 0,260).



**Figure III.5:** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $2ZnO-1TiO_2$  broyé pendant 6 h.



**Figure III.6:** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $2ZnO-1TiO_2$  broyé pendant 12 h.



**Figure III.7:** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  broyé pendant 18 h.

Les diffractogrammes de rayons X du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  broyé pendant 6, 12 et 18 h montrent un élargissement des pics de diffraction, un léger décalage et une diminution de leur intensité au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. L'élargissement des pics de diffraction peut être lié à la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations. Quant au déplacement des pics de diffraction, il peut être dû à une augmentation du paramètre de maille et/ou à l'existence de défauts d'empilement.

Au cours du broyage mécanique, la poudre subit de sévères déformations plastiques qui génèrent la formation de nombreux défauts susceptibles de distordre le réseau cristallin et induire un changement des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  et, par conséquent, une variation du paramètre de maille. On constate que la fraction volumique de la phase spinelle  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Elle est de 16%, 32% et 45% pour les poudres broyées pendant 6, 12 à 18 h, respectivement. Tandis que les fractions volumiques des poudres de départ ZnO et r- $\text{TiO}_2$  diminuent avec l'augmentation du temps de broyage. La phase anatase a- $\text{TiO}_2$  disparaît totalement à partir de 12 h de broyage. Ceci confirme le fait que la formation de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  pourrait être favorisée par la présence de l'anatase a- $\text{TiO}_2$  (Steinike and Wallis, 1997; Kim and Yoonho, 2001).

Les tailles moyennes des cristallites ( $\langle L \rangle$ ), les taux moyens de microdéformations ( $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ ) et les positions des atomes des phases ZnO, r- $\text{TiO}_2$ , a- $\text{TiO}_2$  et  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  sont rapportées dans les **Tableaux III.3, III.4 et III.5**. On remarque que la taille des cristallites

de la phase  $Zn_2TiO_4$  reste presque constante ( $\sim 10$  nm). Cependant, les tailles des cristallites des phases mères ZnO et  $TiO_2$  diminuent. On note également des changements insignifiants dans les positions atomiques des phases. Toutefois, l'occupation des atomes de  $Zn_2TiO_4$  Zn(2) (0,49182, 0,49575) et Ti à 16d (0,49671, 0,49234) change légèrement après 6 et 12 h de broyage.

La réduction de la taille des particules au cours du broyage conduit à une augmentation du rapport surface/volume. De plus, l'augmentation de la température locale à l'intérieur des jarres conduit à l'accélération du processus de diffusion qui peut, par conséquent, régir la cinétique des réactions à l'état solide et, la formation de la phase spinelle  $Zn_2TiO_4$  à une température plus basse comparée à celle de la réaction classique à l'état solide ( $945^\circ C$ ). Dans cette dernière, l'interdiffusion du mélange des poudres de ZnO et  $TiO_2$  conduit à la formation de la phase métastable  $ZnTiO_3$  de structure pérovskite entre  $600^\circ C$  et  $645^\circ C$  (Liu *et al.*, 2009; T. Bernert *et al.*, 2015) qui se transforme en phase spinelle  $Zn_2TiO_4$ , dans un intervalle de température compris entre  $925-950^\circ C$  selon la réaction suivante:



**Tableau III.3:** Taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases du mélange  $2ZnO-TiO_2$  broyé pendant 6 h.

Phases		ZnO		r-TiO <sub>2</sub>		a-TiO <sub>2</sub>		Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	
Fraction volumique (%)		48		27		9		16	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$		11		49		110		13	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		0,3		2		6,5		0,9	
Occupation	Atomes	Zn1	1,000	Ti1	1,000	Ti1	0,99999	Zn1	0,99999
		O1	1,000	O1	0,98149	O1	0,99999	Ti	0,49671
Position des atomes	x	Zn1	0,33290	Ti1	0	Ti1	0	Zn2	0,49182
		Ti	0,49998					O	1,000
		O1	0,33364	O1	0,305301	O1	0	Zn1	0,12499
		O	0,26039					Ti	0,49994
	y	Zn1	0,66680	Ti1	0	Ti1	0	Zn2	0,5000
		Ti	0,49994					O	0,26038
		O1	0,66686	O1	0,30529	O1	0	Zn1	0,1250
		O	0,26038					Ti	0,49994
	z	Zn1	0	Ti1	0	Ti1	0	Zn2	0,5000
		Ti	0,5000					O	0,26039
		O1	0,38224	O1	0	O1	0,20663	Zn1	0,12499
		O	0,26039					Ti	0,5000

**Tableau III.4:** Taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases du mélange 2ZnO–TiO<sub>2</sub> broyé pendant 12 h.

Phases		ZnO		r-TiO <sub>2</sub>		Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	
Fraction volumique (%)		43		24		33	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$		8		36		10	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		0,9		3,5		0,8	
Occupation	Atomes	Zn1	1,000	Ti1	1,002	Zn1	0,99934
						Ti	0,49234
		O1	1,000	O1	1,000	Zn2	0,49575
						O	1,000
Position des atomes	x	Zn1	0,33286	Ti1	0	Zn1	0,12499
						Ti	0,49999
		O1	0,33337	O1	0,30529	Zn2	0,50000
						O	0,26040
	y	Zn1	0,66673	Ti1	0	Zn1	0,12500
						Ti	0,49999
		O1	0,66669	O1	0,30529	Zn2	0,50000
						O	0,26040
	z	Zn1	0	Ti1	0	Zn1	0,12499
						Ti	0,50000
		O1	0,38200	O1	0	Zn2	0,50000
						O	0,26040

**Tableau III.5:** Taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases du mélange 2ZnO–TiO<sub>2</sub> broyé pendant 18 h.

Phases		ZnO		r-TiO <sub>2</sub>		Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	
Fraction volumique (%)		38		17		45	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$		7,5		29		10	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		5		1		3	
Occupation	Atomes	Zn1	0,99998	Ti1	0,99999	Zn1	0,99690
						Ti	0,49686
		O1	1,000	O1	0,99999	Zn2	0,50784
						O	1,00034
Position des atomes	x	Zn1	0,33329	Ti1	0	Zn1	0,12549
						Ti	0,50004
		O1	0,33331	O1	0,30531	Zn2	0,50001
						O	0,26037
	y	Zn1	0,66669	Ti1	0	Zn1	0,12477
						Ti	0,50044
		O1	0,66668	O1	0,30530	Zn2	0,49950
						O	0,26035
	z	Zn1	0	Ti1	0	Zn1	0,12522
						Ti	0,50021
		O1	0,38190	O1	0	Zn2	0,49996
						O	0,26037

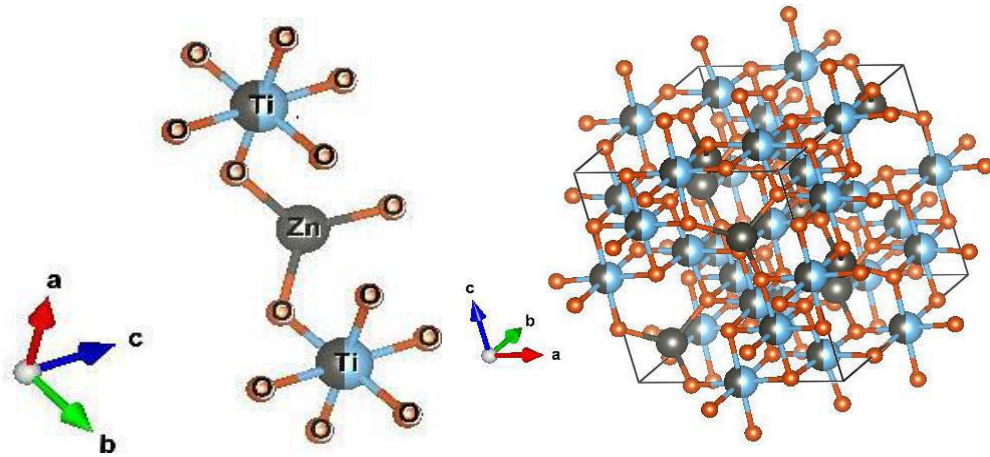


Figure III.8. Représentation de la structure spinelle  $Zn_2TiO_4$ .

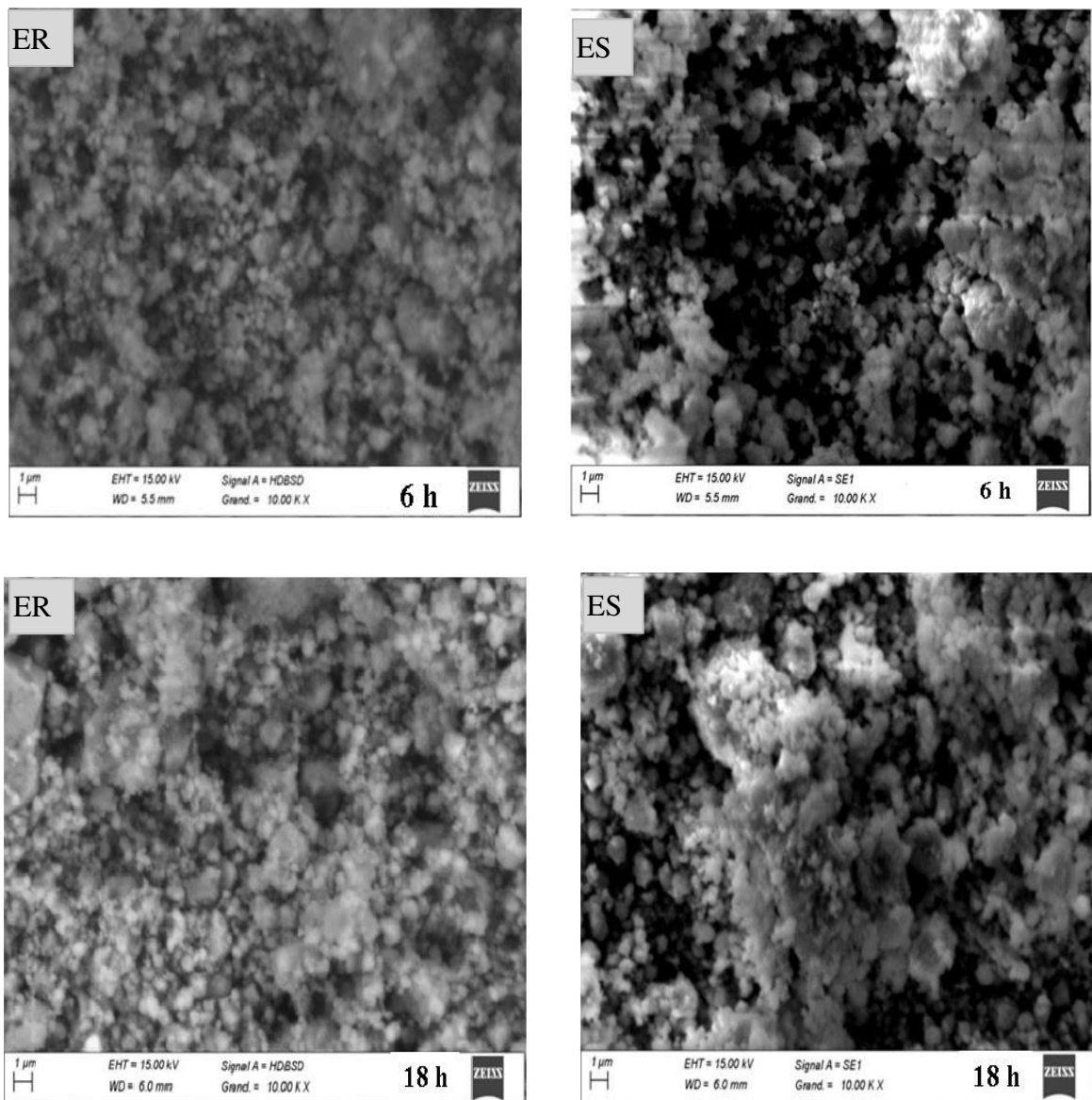
Le *Tableau III.6* résume les paramètres cristallins (a et c) et les déviations relatives des paramètres cristallins ( $\Delta a$  et  $\Delta c$ ) pour le mélange  $2ZnO-1TiO_2$ . L'augmentation des paramètres cristallins (a, c) des phases ZnO, r- $TiO_2$  et a- $TiO_2$ , après 6 h de broyage, peut être liée à la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastiques et la présence des défauts. Après 12 h de broyage, le paramètre cristallin c diminue pour les deux phases mères ZnO et r- $TiO_2$ , tandis que le paramètre cristallin a augmente pour la phase ZnO et diminue pour le rutile. En augmentant le temps de broyage jusqu'à 18 h, le paramètre cristallin a des phases ZnO et  $TiO_2$  diminue et le paramètre c augmente. Le paramètre a de la phase  $Zn_2TiO_4$  augmente après 6 h de broyage puis diminue après 12 h et augmente de nouveau après 18 h. La déviation relative du paramètre de maille de la phase spinelle  $Zn_2TiO_4$  atteint  $\Delta a = 0,31\%$ ,  $-0,04\%$  et  $0,02\%$  après 6, 12 et 18 h respectivement.

*Tableau III.6: Paramètres cristallins (a, c) et déviations relatives ( $\Delta a$  et  $\Delta c$ ) du mélange  $2ZnO-1TiO_2$  broyé pendant 6, 12 et 18 h.*

Temps de broyage	Phases	a (nm) $\pm 10^{-4}$	c (nm) $\pm 10^{-4}$	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)
6 h	ZnO	0,32545	0,52081	0,39	0,39
	r- $TiO_2$	0,45953	0,29578	0,03	-0,008
	a- $TiO_2$	0,38066	0,95220	0,57	0,08
	$Zn_2TiO_4$	0,84875	-	0,31	-
12 h	ZnO	0,32593	0,51823	-0,54	-0,10
	r- $TiO_2$	0,45832	0,29480	-0,22	-0,34
	$Zn_2TiO_4$	0,84568	-	-0,04	-
18 h	ZnO	0,32449	0,52002	0,09	0,24
	r- $TiO_2$	0,45802	0,29622	-0,29	0,13
	$Zn_2TiO_4$	0,84627	-	0,02	-

### III.1.3. Etude morphologique

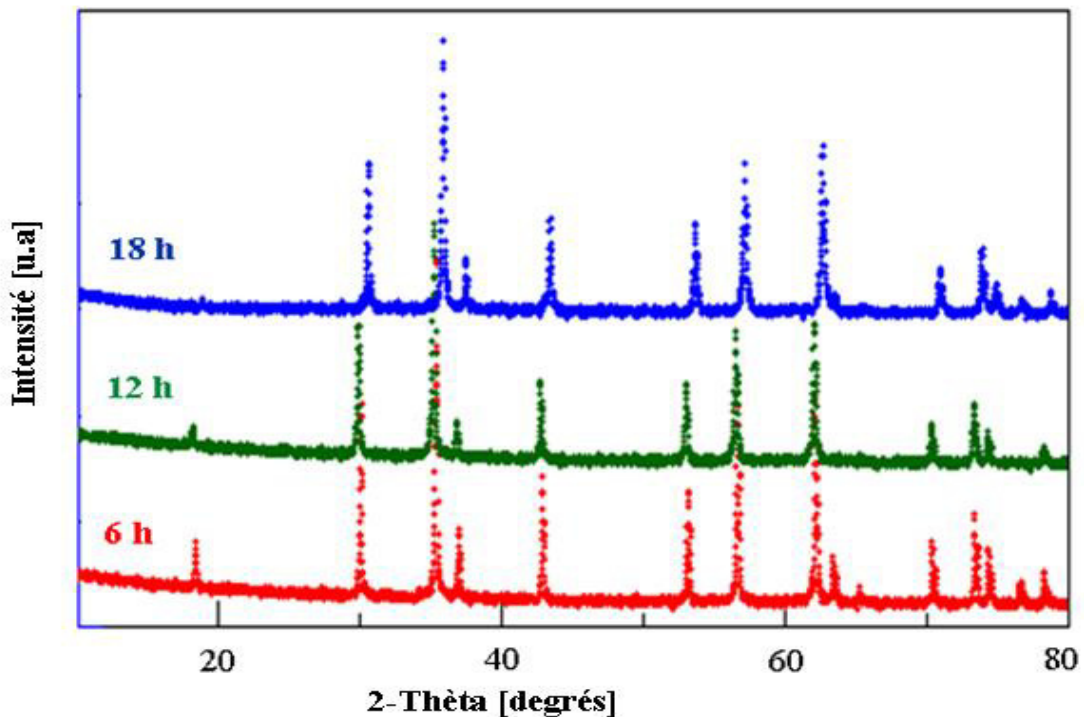
L'évolution morphologique du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  en fonction du temps de broyage est montrée sur la **Figure III.9**. Pour la poudre broyée pendant 6 h, on remarque différents types d'agglomérats ayant des formes irrégulières et non uniformes. Le phénomène de soudage à froid est dominant au début du broyage. Les particules de poudres présentent différentes tailles (plus petites et plus grosses). Après 18 h de broyage, on observe que les fines particules sont majoritaires. Les micrographies MEB observées en électrons rétrodiffusés confirment le caractère multiphase des poudres.



**Figure III.9:** Micrographies MEB en électrons secondaires (ES) et rétrodiffusés (ER) du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  broyé pendant 6 h et 18 h.

### III.1.4. Pastilles

Les diffractogrammes de rayons X des pastilles frittées à 1100°C pendant 4 h (*Figure III.10*) montrent des structures bien cristallisées caractérisées par des pics fins dus à la diminution des défauts cristallins et l'augmentation de la taille des cristallites sous l'effet de la température de frittage. L'intensité des pics de diffraction de la pastille 18 h est relativement réduite par rapport à celle des pastilles 6 et 12 h.



*Figure III.10: Diffractogrammes de rayons X des pastilles frittées à 1100°C pendant 4 h.*

L'évolution microstructurale d'une poudre durant le frittage est caractérisée par la formation et la croissance des cols inter-particulaires. Le frittage est un processus de consolidation d'une poudre en céramique dure par l'introduction d'une énergie thermique suffisante pour surmonter la barrière de potentiel entre l'état initial de plus haute énergie et l'état final de plus basse énergie. Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport atomique des constituants mis en jeu. La force motrice du frittage est la différence d'énergie libre de Gibbs du matériau avant et après frittage. Du point de vue thermodynamique, l'énergie libre de la poudre est plus élevée que le matériau synthétisé à partir de cette poudre.

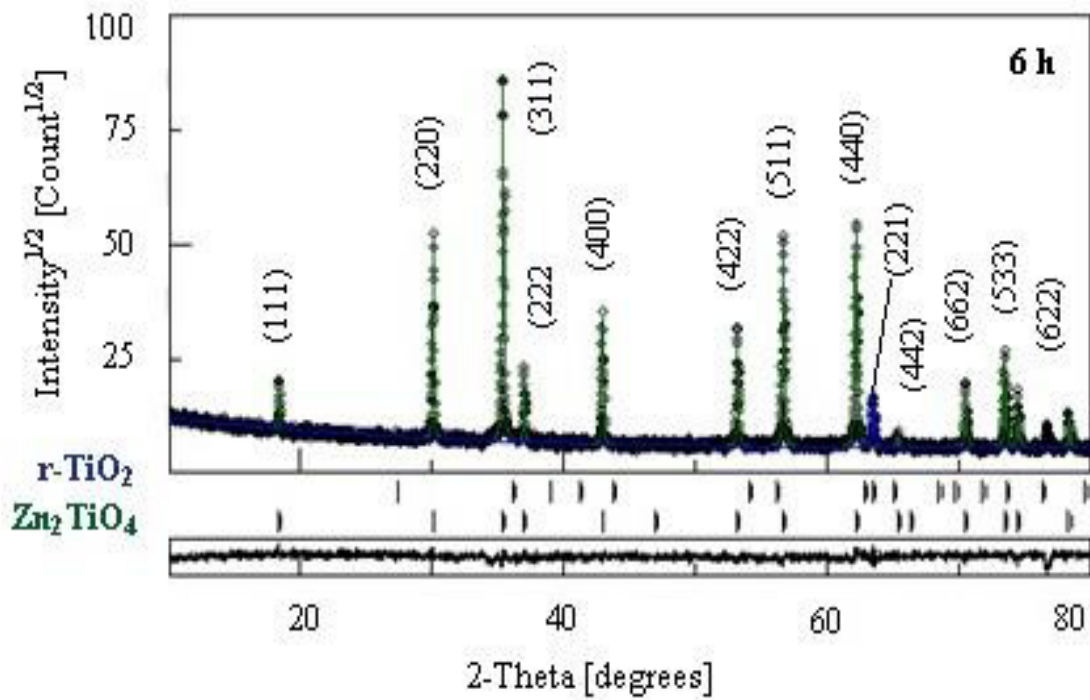


Figure III.11: Affinement Rietveld du diffractogramme X de la pastille 6 h.

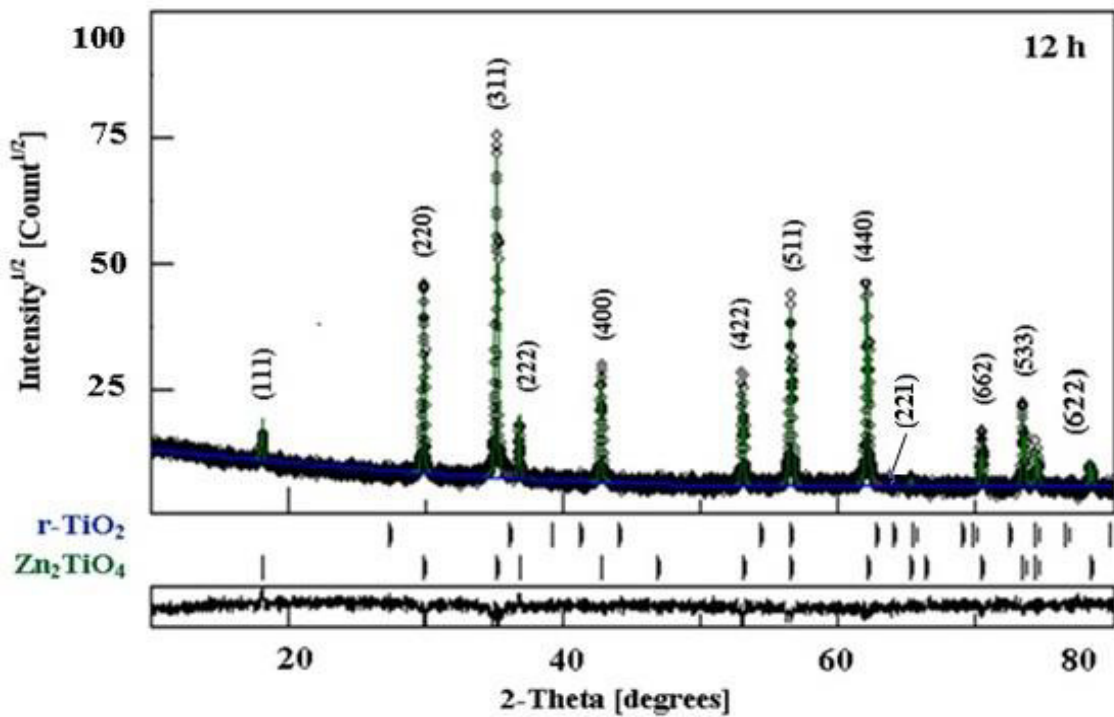
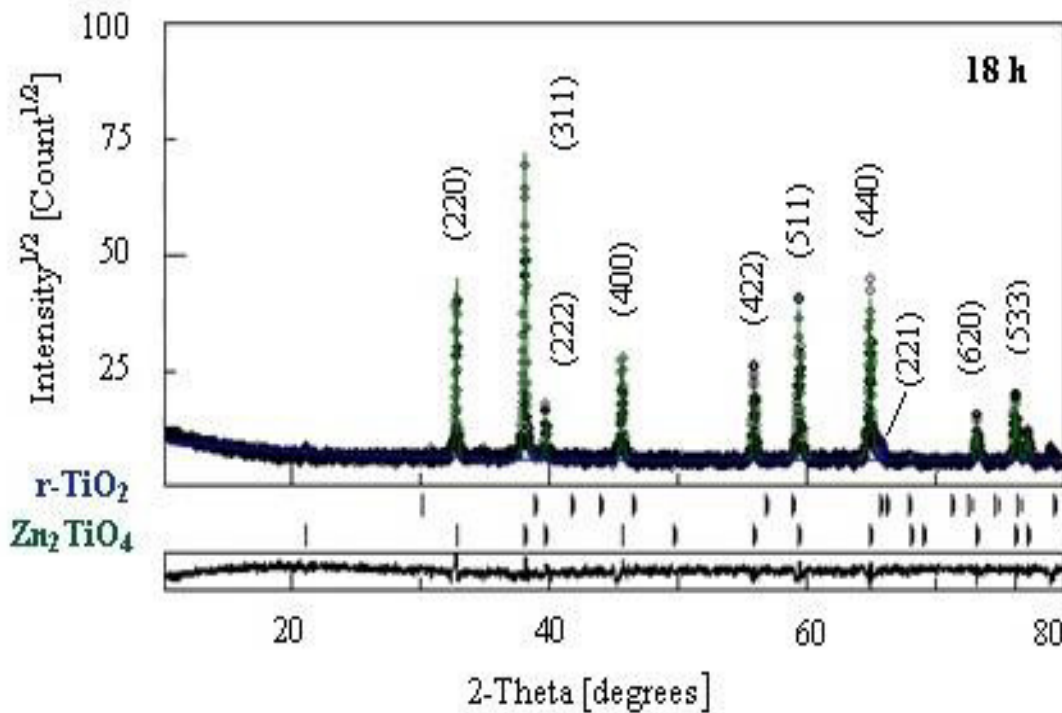


Figure III.12: Affinement Rietveld du diffractogramme X de la pastille 12 h.



**Figure III.13:** Affinement Rietveld du diffractogramme X des pastilles 18 h.

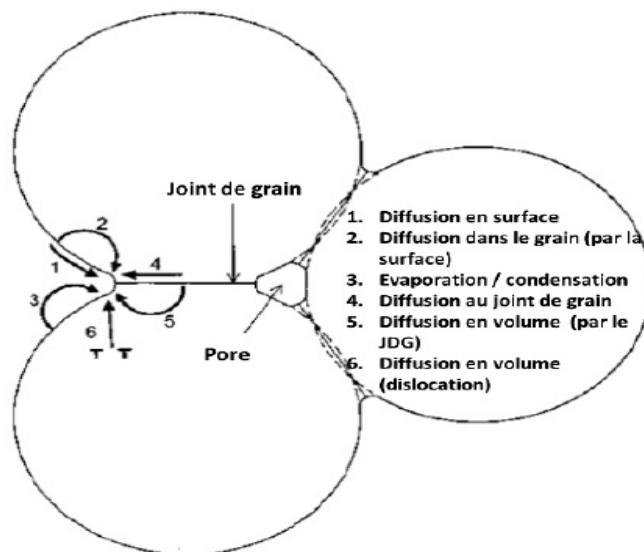
L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X des pastilles révèle la présence d'un mélange de la phase cubique  $Zn_2TiO_4$  de structure spinelle inverse en tant que phase principale en plus d'une petite proportion de la phase rutile  $r-TiO_2$ . En effet, la fraction volumique de rutile  $r-TiO_2$  est d'environ 3,4%, 2,2% et 1,8% pour les pastilles 6, 12 et 18 h, respectivement (**Figures III.11, III.12 et III.13**).

Sous l'effet de la température de frittage, la matière peut se déplacer librement, la taille des interfaces solide/solide et les surfaces solide/vapeur augmentent avec l'augmentation de l'énergie solide/solide, par contre, l'énergie libre de surface totale diminue. L'état final stable est atteint lorsque l'énergie de surface est minimale (à volume constant). Du point de vue thermodynamique, le transport de matière est régi par la minimisation de l'énergie totale du système, qui est principalement l'énergie interfaciale totale dans un compact de poudre. Cette énergie découle de la contribution des interfaces solide-solide aux joints de grains, d'aire et de l'énergie superficielle. La variation de l'énergie libre du système, au cours du frittage, est donnée par la relation suivante:

$$\Delta G = \gamma_{sv}\Delta A_{SG} + \gamma_{ss}\Delta A_{SS} \quad (III.2)$$

Où  $\Delta G$  est la variation de l'énergie libre du système,  $\gamma_{sv}$ : l'énergie superficielle des interfaces solide-gaz (pores),  $\gamma_{ss}$ : l'énergie superficielle des interfaces solide-solide (joints de grains),  $\Delta A_{SG}$  et  $\Delta A_{SS}$ : les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide.

Cette minimisation de l'énergie (*III.2*) est liée directement au mécanisme mis en jeu. Pour le frittage en phase solide par exemple, le système a tendance à créer des interfaces solide-solide au lieu des interfaces solide-gaz dont les énergies sont généralement plus importantes. Les grains frittés adjacents auront des rayons de courbure différents qui vont déterminer le transport de masse inter-particules. Ce dernier se fait depuis les petits vers les gros grains. La cristallinité est importante puisque les transferts de matières vont prendre place par des phénomènes de diffusion liés à la présence de défauts ponctuels. La croissance des grains est souvent contrôlée par la diffusion de surface tandis que la densification est contrôlée soit par la diffusion en volume (à travers le grain) soit par la diffusion aux joints de grains (diffusion intergranulaire). En général, les coefficients de diffusion sont plus élevés le long des joints de grains, zones de fortes concentrations en défauts ce qui explique que dans de très nombreux cas la densification des céramiques est attribuée à la diffusion aux joints de grains. Il existe différents mécanismes de frittage (*Figure II.14*), ou plutôt, différents modes de transport de matière depuis les sources (surfaces, joints de grains, défauts) vers les puits ou les ponts de raccordement.



**Figure III.14:** Différents mécanismes de diffusion au cours du frittage (Bichaud, 2016).

Le traitement de frittage favorise la croissance de la taille des cristallites jusqu'à ~ 100 nm en plus de la relaxation et le relâchement des microcontraintes qui sont induites dans le réseau cristallin par l'annihilation de divers défauts structuraux (*Tableaux III.7, III.8 et III.9*). La fraction volumique de la phase spinelle  $Zn_2TiO_4$  augmente avec l'augmentation du temps du broyage; elle est de 96,6%, 97,8%, 98,2% pour 6, 12 et 18 h de broyage, respectivement.

**Tableau III.7:** Taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases de la pastille 6 h.

Phases		r-TiO <sub>2</sub>		Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	
Fraction volumique (%)		3,4		96,6	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 1$		101		101	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		0,7		0,8	
Occupation	Atomes	Ti1	1,000	Zn1	1
				Ti	0,47027
		O1	0,95349	Zn2	0,51236
				O	1,00105
Position des atomes	x	Ti1	0	Zn1	0,12524
				Ti	0,49998
		O1	0,30611	Zn2	0,50045
				O	0,25958
	y	Ti1	0	Zn1	0,12549
				Ti	0,50003
		O1	0,30577	Zn2	0,50046
				O	0,25923
	z	Ti1	0	Zn1	0,12480
				Ti	0,50048
		O1	0	Zn2	0,50047
				O	0,25858

**Tableau III.8:** Taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases de la pastille 12 h.

Phases		r-TiO <sub>2</sub>		Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	
Fraction volumique (%)		2,2		97,8	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$		102		100	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		0,3		0,5	
Occupation	Atomes	Ti1	1,000	Zn1	1,00051
				Ti	0,48862
		O1	1,000	Zn2	0,49998
				O	1,00000
Position des atomes	x	Ti1	0	Zn1	0,12464
				Ti	0,49983
		O1	0,30535	Zn2	0,50000
				O	0,2604
	y	Ti1	0	Zn1	0,12504
				Ti	0,49987
		O1	0,30534	Zn2	0,50000
				O	0,2604
	z	Ti1	0	Zn1	0,12509
				Ti	0,4995
		O1	0	Zn2	0,50001
				O	0,2604

**Tableau III.9:** Taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions des atomes et proportions relatives des phases de la pastille 18 h.

Phases		r-TiO <sub>2</sub>		Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	
Fraction volumique (%)		1,8		98,2	
$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$		102		103	
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$		0,1		0,5	
Occupation	Atomes	Ti1	0,98118	Zn1	0,96911
				Ti	0,47521
		O1	0,99197	Zn2	0,45048
				O	0,97785
Position des atomes	x	Ti1	0	Zn1	0,12503
				Ti	0,50050
		O1	0,30559	Zn2	0,50045
				O	0,26033
	y	Ti1	0	Zn1	0,12521
				Ti	0,49965
		O1	0,30568	Zn2	0,50045
				O	0,25983
	z	Ti1	0	Zn1	0,12506
				Ti	0,50049
		O1	0	Zn2	0,50045
				O	0,26008

Le mélange de ZnO avec différentes quantités de TiO<sub>2</sub> élaboré par la méthode classique à l'état solide conduit à la formation des phases Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, ZnTiO<sub>3</sub> en plus de ZnO (Ayed *et al.*, 2016). Les conditions expérimentales utilisées telles que la composition initiale, la méthode d'élaboration, la température et le temps de frittage ont une influence sur la constitution et la formation des phases obtenues.

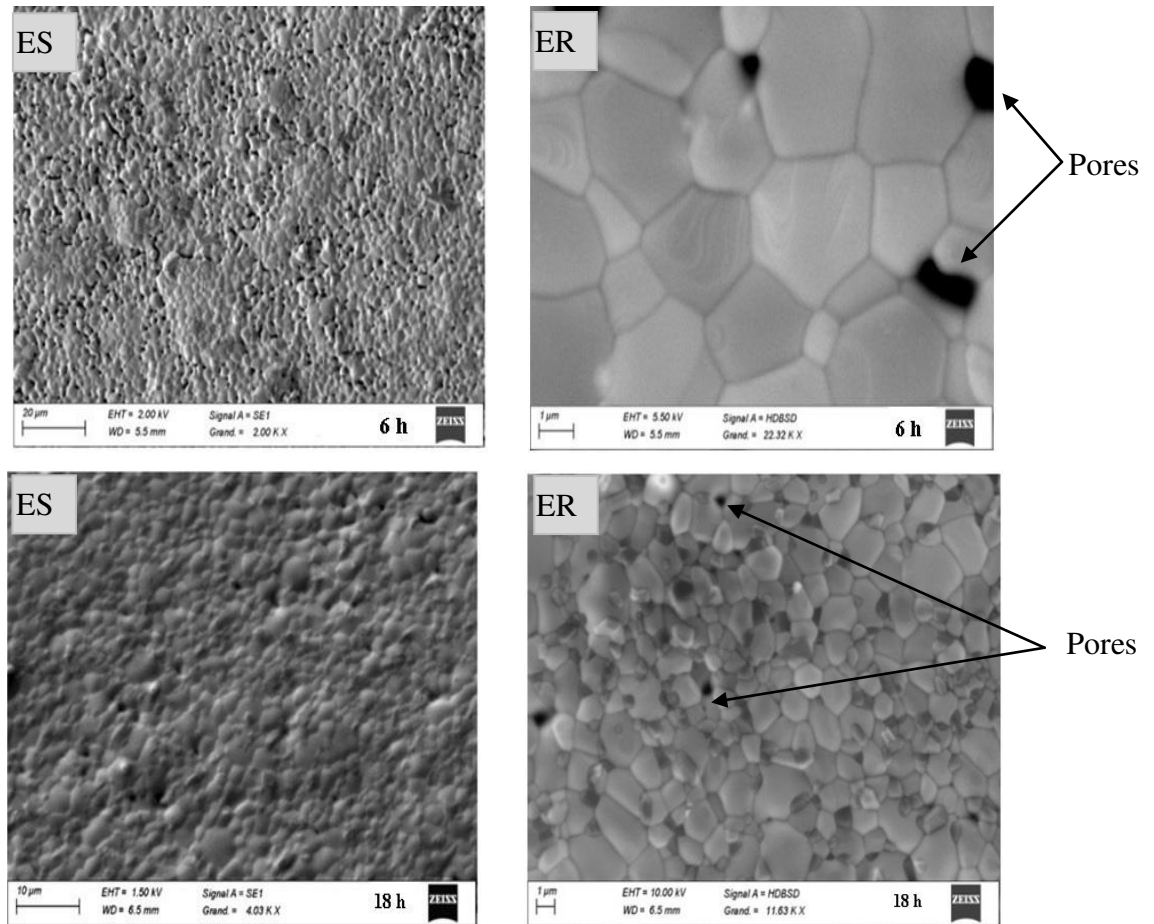
Le **Tableau III.10** résume les paramètres cristallins (a et c) et les déviations relatives des paramètres cristallins ( $\Delta a$  et  $\Delta c$ ) des pastilles frittées. Après 6 h de broyage, le paramètre cristallin a des phases r-TiO<sub>2</sub> et Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> augmente par rapport au paramètre cristallin du cristal parfait  $a_0$  puis diminue après 18 h de broyage. Cette augmentation peut être due à la dilatation des contraintes introduites sous l'effet de la température frittage. La déviation relative du paramètre cristallin de la phase spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> atteint  $\Delta a = 0,04\%$ ,  $-0,05\%$  et  $-0,78\%$  pour les pastilles 6, 12 et 18 h respectivement. Différentes valeurs du paramètre cristallin de la structure spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ont été rapportées dans la littérature selon les conditions et les méthodes d'élaboration (Manik *et al.*, 2003; Manik and Pradhan, 2006; Nikolic *et al.*, 2009; Lokesh Budigi *et al.*, 2015; Ayed *et al.*, 2016).

Tableau III.10. Paramètres cristallins ( $a$ ,  $c$ ) et déviations relatives ( $\Delta a$  et  $\Delta c$ ) des pastilles.

Temps de broyage	Phases	$a$ (nm) $\pm 10^{-4}$	$c$ (nm) $\pm 10^{-4}$	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)
6 h	r-TiO <sub>2</sub>	0,46464	0,29623	1,14	0,14
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0,84648	–	0,04	–
12 h	r-TiO <sub>2</sub>	0,45993	0,29548	0,12	0,01
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0,84558	–	– 0,05	–
18 h	r-TiO <sub>2</sub>	0,46004	0,29315	0,14	– 0,89
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0,83939	–	– 0,78	–

### III.1.5. Etude morphologique

Les micrographies MEB des pastilles 6 h et 18 h (*Figure III.15*) montrent l'effet du temps de broyage sur la distribution de la taille des grains. Le frittage peut induire un phénomène de réarrangement des particules sous l'effet des efforts de contact interparticulaire comme les forces tangentielles et les moments qui apparaissent à cause du caractère non régulier de l'empilement des particules. Ce réarrangement dépend de plusieurs facteurs, notamment la forme des particules, la distribution de la taille et les hétérogénéités de l'empilement. Pendant le traitement de frittage, deux phénomènes peuvent intervenir: la densification et la croissance des grains. La densification s'explique par une diminution de l'énergie des interfaces du système en remplaçant les interfaces solide-gaz (surfaces) par des joints de grains (densification), d'une part, et en réduisant le rapport interface/volume des grains (croissance des grains), d'autre part. A l'échelle de la microstructure, les forces motrices pour le transport de matière sont la différence de pression et les gradients de concentration des défauts ponctuels dus aux différences des rayons de courbure. De façon générale, le transport de matière résultant des gradients de concentration s'effectue par diffusion des régions convexes vers les régions concaves et conduisent au développement et à la croissance des cous ou ponts entre les particules (Bichaud, 2016; Jeaidi, 2017). A l'échelle atomique, on peut considérer le nombre d'atomes voisins sur une surface concave ou convexe. Une surface concave a en moyenne un nombre d'atomes voisins plus élevé qu'une surface convexe; il en découle que les atomes d'une surface convexe ont une énergie plus élevée et une plus grande mobilité que ceux d'une surface concave. En conséquence, les surfaces des grains agissent comme des sources et les ponts de raccordement comme des puits de matière.



**Figure III.15:** Micrographies MEB en électrons secondaires (ES) et rétrodiffusés (ES) des pastilles 6 h et 18 h.

### III.1.5.1. Distribution de la taille des grains

La pastille 6 h montre une microstructure poreuse avec une distribution hétérogène et une forme irrégulière de la taille des grains comparée à la pastille 18 h qui est plus dense avec des grains relativement plus petits (**Figure III.16**). Le mécanisme essentiel responsable de la croissance des grains est le mouvement des joints de grains, en direction normale au joint par réarrangement local des atomes. En effet, comme aux joints de grains il y a la phase spinelle majoritaire de  $Zn_2TiO_4$  des deux côtés de l'interface, aucun transport de matière n'est nécessaire pour leur mouvement, il suffit que la structure cristalline proche du joint de grain change pour être conforme avec l'orientation cristallographique de l'autre grain et ainsi, le joint de grain avance. Cependant, la situation change s'il y a des pores aux joints de grains. Comme l'énergie des pores est plus petite aux joints qu'à l'intérieur des grains, donc, ils vont souvent dans les joints. Leur mouvement est contrôlé par la diffusion de surface, un processus bien plus lent que le mouvement des joints de grains par réarrangement des atomes. Les micrographies MEB observées en électrons rétrodiffusés

montrent des contrastes de numéro atomique, ce qui révèle un caractère biphasique et confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

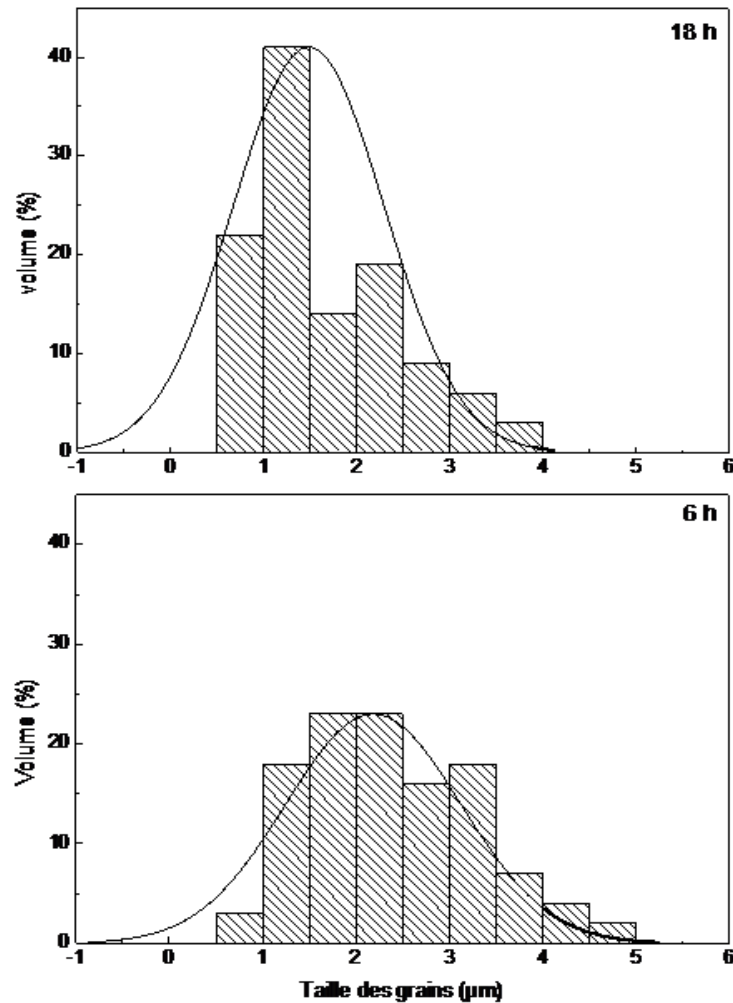


Figure III.16: Distribution de la taille des grains des pastilles 6 h et 18 h.

La densité élevée pourrait être liée au temps de frittage qui assure une réduction des microdéformations. Une forme irrégulière des grains diminue la densité initiale du corps cru, augmente les distances entre les sources et les puits, et par conséquent diminue la vitesse de densification. En plus, le mécanisme de diffusion dominant peut être modifié avec la granulométrie: plus l'interface spécifique est élevée, plus les diffusions d'interfaces (diffusion de surface, diffusion par les joints de grains et transport en phase vapeur) sont favorisées en comparaison avec la diffusion en volume. La cinétique de la croissance des grains est surtout influencée par la distribution de la taille des grains. Si la distribution est large, la différence de pression entre les plus petits et les plus gros grains est très élevée et par conséquent, la croissance des plus gros grains aux dépens des plus petits est beaucoup plus rapide que si la distribution de la taille des grains est étroite.

### III.1.5.2. Distribution de la taille des pores

Le taux de porosité a été calculé à l'aide du logiciel imageJ en analysant les micrographiques MEB des pastilles 6 h et 18 h. Le frittage consiste en la consolidation et la densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus au moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. Cette densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Au cours des différentes étapes de frittage, la croissance granulaire est freinée par la porosité présente dans le matériau. La mobilité des pores augmente pendant l'étape finale du frittage et ceux-ci freinent le mouvement des joints de grains. L'effet de la porosité est généralement plus prononcé que l'effet de la taille des grains. Lors de la fabrication des céramiques, il peut être parfois intéressant de conserver un certain degré de porosité afin d'améliorer certaines propriétés comme la résistance à la rupture qui est fortement influencée par la porosité du matériau. La variation de la résistance à la rupture n'est pas liée directement à la taille de grains mais plutôt à la taille du défaut critique. En augmentant la taille des défauts critiques, la porosité diminue la contrainte à la rupture d'une façon considérable. En outre, lorsque la taille des grains décroît, la résistance à la rupture croît car la taille des défauts a tendance à varier comme la taille des grains. Lorsqu'on augmente la température de frittage, les conductivités thermique et électrique des céramiques atteignent un seuil et au-delà plus aucune amélioration n'est constatée. Les propriétés mécaniques des céramiques peuvent être corrélées à la porosité. En effet, une augmentation de la fraction volumique des pores entraîne une diminution des propriétés mécaniques.

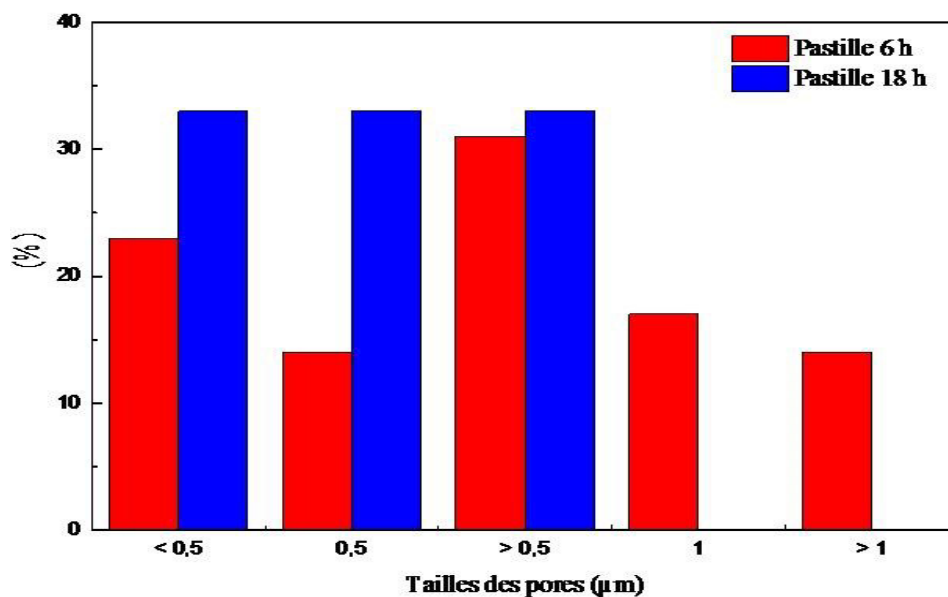
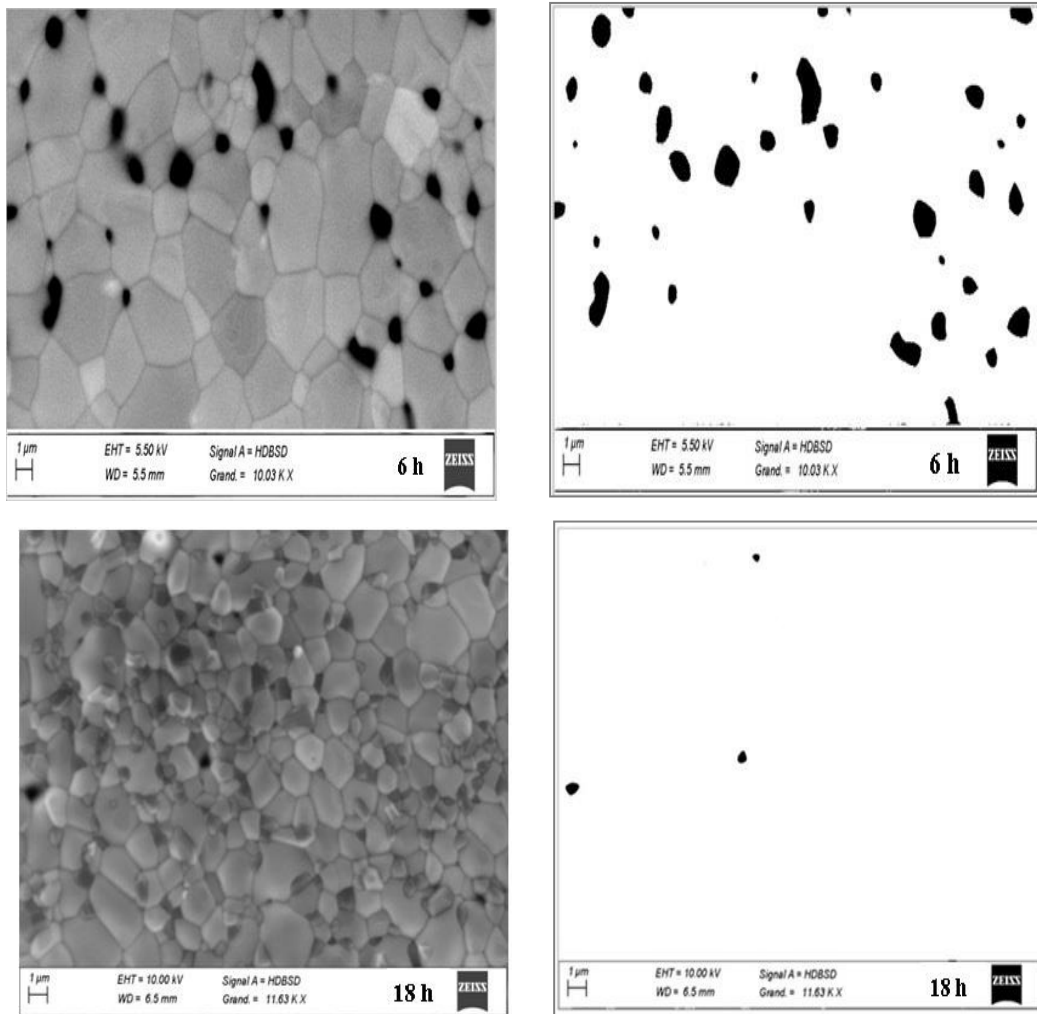
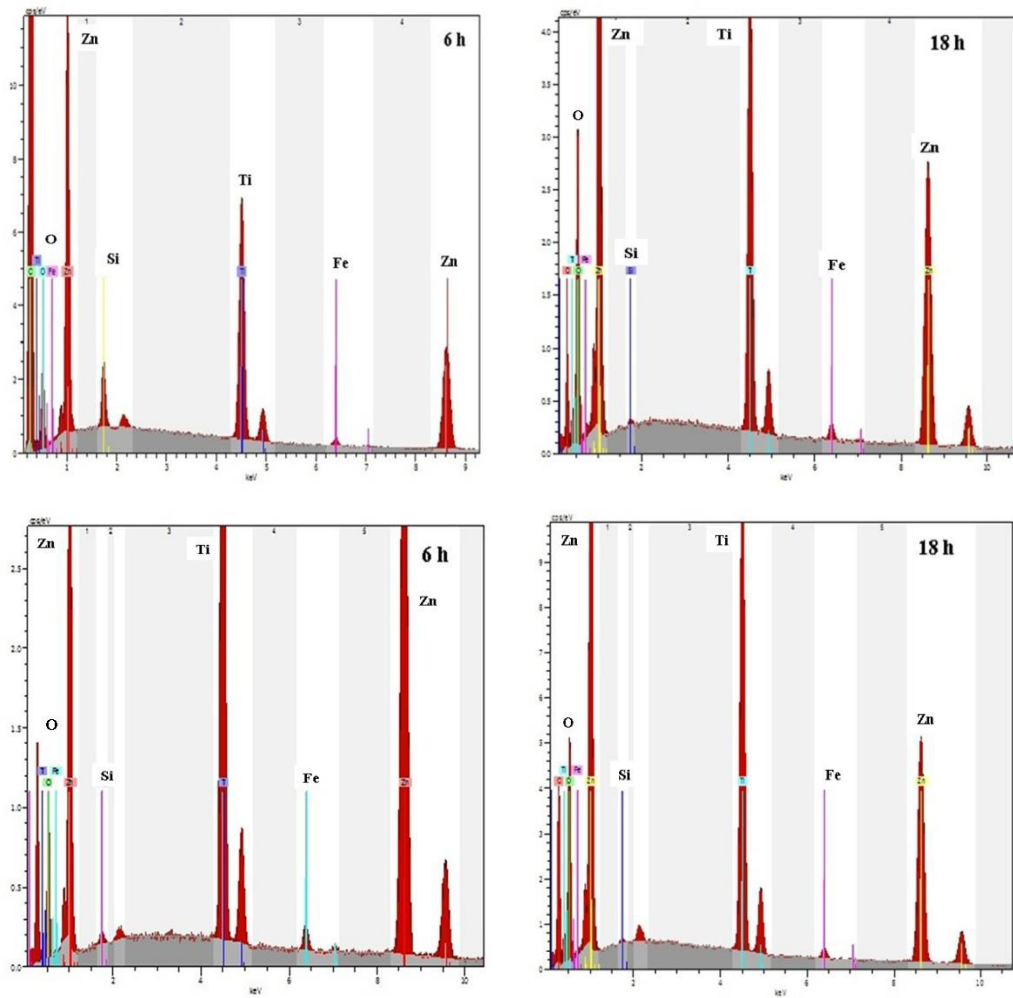


Figure III.17: Distribution de la taille des pores des pastilles 6 h et 18 h.



**Figure III.18:** Binarisation de la taille des pores des pastilles 6 h et 18 h.

Les **Figures III.17 et III.18** montrent la distribution de la taille et du taux de porosité des pastilles 6 h et 18 h. La pastille 6 h présente des pores plus au moins sphériques, appelés pores fermés ou pores isolés, en plus de quelques pores ouverts (communiquent avec l'extérieur du matériau) qui sont allongés et de forme irrégulière. On note une distribution hétérogène de la taille des grains de la pastille 6 h avec une taille moyenne des pores supérieure à  $0,5 \mu\text{m}$  et présente environ 31% de la population des pores dans un intervalle compris entre  $0,5 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$ . Par contre, la pastille 18 h présente une distribution homogène et dense avec la présence de quelques pores fermés presque sphériques et de taille égale à  $0,5 \mu\text{m}$  environ. Le taux de porosité de la pastille 6 h (7,60%) est plus élevé que celui de la pastille 18 h (0,65%), ce qui confirme que cette dernière présente une structure propre et dense.



**Figure III.19:** Spectres EDX du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  après 6 h et 18 h et des pastilles 6 h et 18 h.

L'analyse élémentaire du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  et des pastilles 6 h et 18 h a été déterminée par EDX à 20 kV (**Figure III.19**). L'analyse élémentaire révèle que le rapport molaire de Zn à Ti est d'environ 2:1, ce qui est en accord avec le rapport des poudres de départ (**Tableau III.11**).

**Tableau III.11:** Analyse élémentaire du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  et des pastilles 6 h et 18 h.

Élément Chimique	Mélange $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$ (% at.)		Pastilles 6 h et 18 h (% at.)	
	6 h	18 h	6 h	18 h
Oxygène	27,7	26,2	27,5	25,6
Titane	23,3	22,2	23	26
Zinc	49	51,6	49,5	48,4

### III.1.6. Microscopie à force atomique

La morphologie de surface et la rugosité des pastilles frittées 6 h et 18 h (**Figure III.20**) ont été étudiées par microscopie à force atomique. La rugosité de surface est la moyenne quadratique des ordonnées du profil de rugosité et elle est mesurée par la méthode des racines carrées (root mean square, r.m.s) dans une zone de balayage de  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ . Un microscope à force atomique joue le même rôle qu'un profilomètre mais avec une résolution nanométrique, les images sont mille fois plus résolues: une pointe sonde ayant une courbure d'apex de quelques dizaines nanomètres (10-20 nm), peut interagir avec une surface isolante ou conductrice pour donner des profils 3D avec une résolution allant jusqu'au  $2\ \text{Å}$  verticalement et quelques nanomètres latéralement. L'aspect global de la surface montre une structure non homogène. Comme on peut le voir sur l'image 2D, la structure des pastilles 6 et 12 h montre des agglomérats relativement gros par rapport à la pastille 18 h. De plus, les trois pastilles présentent un aspect en chaînes montagneuses constituées de gros grains reflétant des rugosités de surface élevées. On remarque que lorsque le temps de broyage augmente, la rugosité de surface (r.m.s) diminue, ceci confirme que les pastilles présentent des surface rugueuses avec des irrégularités constituées par des aspérités. Les rugosités de surface des pastilles 6, 12 et 18 h sont de l'ordre de 290, 210 et 160 nm, respectivement

### III.1.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman fournit des informations sur les vibrations moléculaires et les structures cristallines. Les spectres Raman des pastilles 6, 12 et 18 h présentent presque les mêmes raies qui sont plus ou moins résolues et moins intenses pour la pastille 18 h (**Figure III.21**). L'élargissement des raies peut être attribué au caractère nanocristallin des échantillons. Aussi, on note l'apparition de nouveaux pics à  $229, 265, 402\ \text{cm}^{-1}$  pour le spectre de la pastille 18 h. On remarque un décalage dans la position des raies qui peut être assigné à des contraintes et la présence de bandes provenant de vibrations moléculaires spécifiques. Ainsi, les pics à  $224, 260, 307, 349, 402, 478$  et  $720\ \text{cm}^{-1}$  peuvent être liés à la phase cubique  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  de structure spinelle, correspondant aux modes normaux de représentations  $F_{2g}^1, F_{2g}^2, E_g, F_{2g}^3, E_g, F_{2g}$ , et  $A_{1g}$  du groupe d'espace  $O_h^7$  (Manik and Pradhan, 2006; Sedpho *et al.*, 2008; Nikolic *et al.*, 2009; Lokesh Budigi *et al.*, 2015). Les modes normaux de vibration sont des modes dans lequel tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes

et passent simultanément par leur position d'équilibre. Les positions de ces bandes de vibrations sont en accord avec ceux de la littérature (*Tableau III.12*). Les raies situées à 137 et 157  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être assignées à la phase rutile  $\text{r-TiO}_2$ , et en particulier les représentations Raman en mode actif  $B_{1g}$  (Narayanan, 1950; Wongratanaphisan *et al.*, 2013). Les spectres Raman des pastilles 6, 12 et 18 h révèlent également la présence de deux petites raies à 99 et 116  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la phase hexagonale ZnO, caractéristiques des représentations Raman en mode actif  $E_g$  (Sava and Vişan, 2007; Ščepanovič *et al.*, 2007). Puisque l'intensité mesurée d'un spectre Raman est directement proportionnelle à sa masse, les spectres Raman confirment l'abondance de la phase spinelle  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . La non observation de la phase wurtzite ZnO par la diffraction de rayons X peut être expliquée par sa très faible proportion relative et/ou le chevauchement de ses pics avec ceux de la phase majoritaire  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .

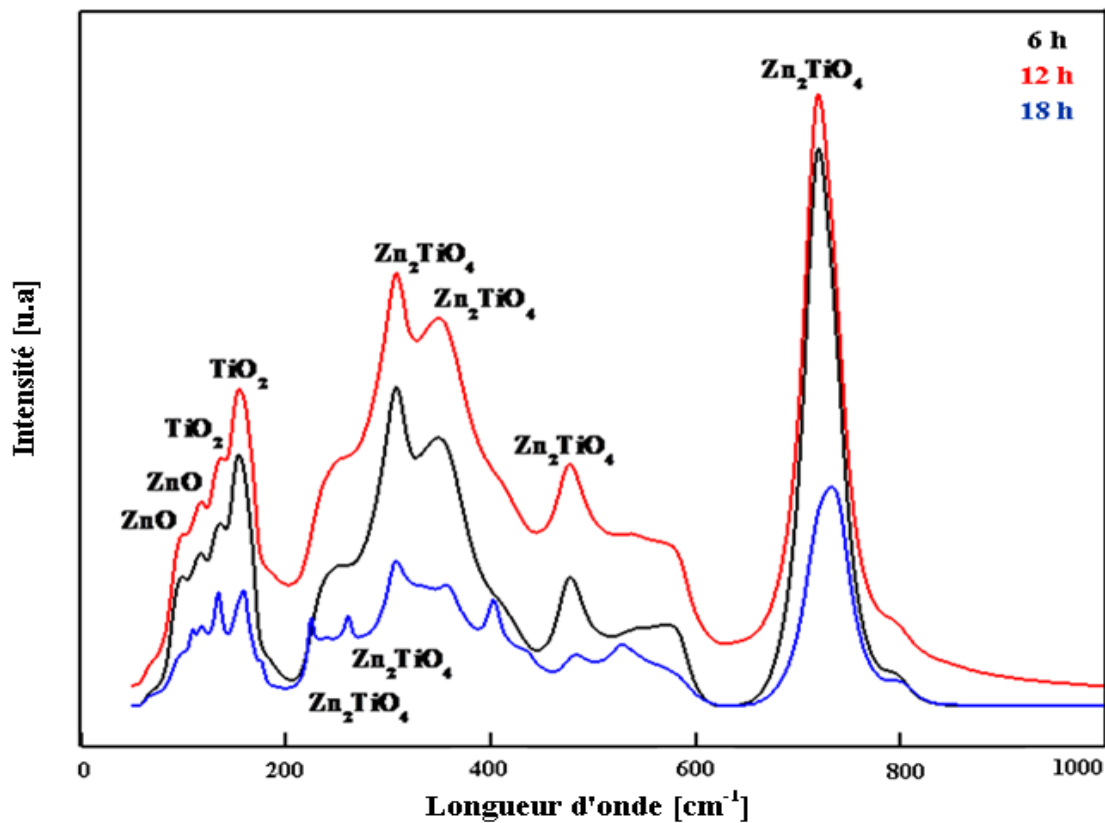


Figure III.21: Spectres Raman des pastilles 6, 12 et 18 h.

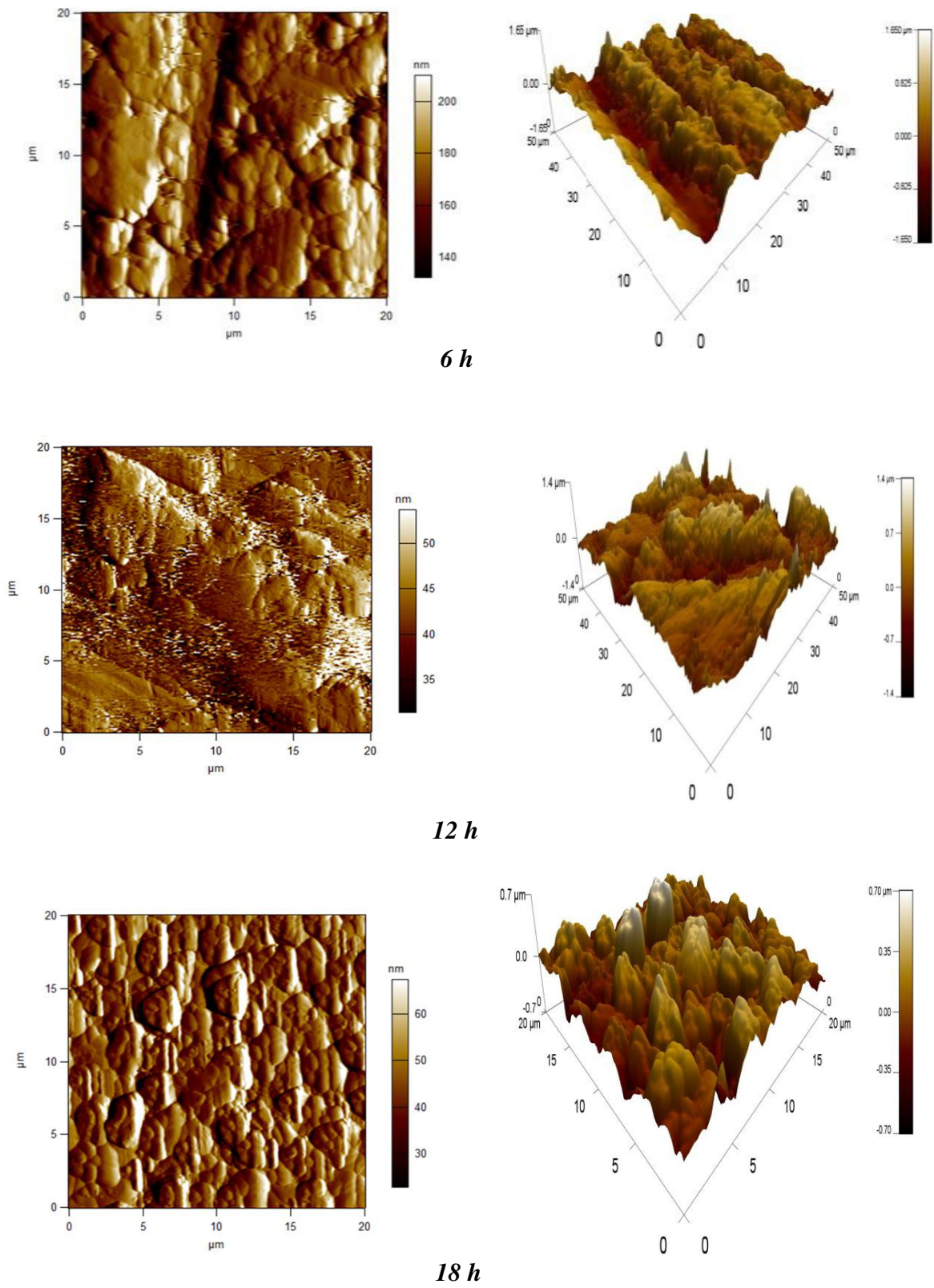


Figure III.20: Micrographies AFM (2D et 3D) des pastilles 6, 12 et 18 h.

**Tableau III.12:** Fréquence des différentes bandes Raman de ZnO, r-TiO<sub>2</sub> et Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

ZnO	r-TiO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Références
	143	225, 305, 342	(E. García-Ramírez <i>et al.</i> , 2012)
	143	265, 307, 343, 474,	(Wongratanaphisan <i>et al.</i> , 2013)
		305, 470, 722	Arin <i>et al.</i> (Arin <i>et al.</i> , 2017)
103, 116			(Sava and Vişan, 2007)
100			(Ščepanovič <i>et al.</i> , 2007)
	150		(Narayanan, 1950)
		229, 265, 307, 343	(T Santhaveesuk <i>et al.</i> , 2008)
	229		(H. Beigi, 2011)
		228, 262, 311, 345	(Sedpho <i>et al.</i> , 2008)
		260, 306, 342, 733	(Lokesh Budigi <i>et al.</i> , 2015)

### III.1.8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FT-IR est une technique complémentaire de la spectroscopie Raman, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. La sensibilité de cette méthode permet la détection de petites quantités des phases cristallines, et l'étude des caractéristiques chimiques et les modifications des propriétés vibratoires des liaisons chimiques. Les spectres de transmission sont obtenus par un balayage systématique entre 350 et 4000 cm<sup>-1</sup>, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. Les spectres des pastilles 6, 12 et 18 h (**Figure III.22**) présentent la même allure avec quelques différences liées à la hauteur ainsi qu'un léger décalage dans certaines bandes caractéristiques. Les bandes dominantes se trouvent dans la gamme d'absorption 350–550 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 350 et 400 cm<sup>-1</sup> sont liées aux vibrations de flexion Ti–O tandis que les bandes situées entre 400 et 500 cm<sup>-1</sup> peuvent être liées aux vibrations d'étirement Ti–O–Ti, O–Ti–O et Ti–O dues aux groupes [TiO<sub>6</sub>] octaédriques et [ZnO<sub>4</sub>] tétraédriques (Sahu *et al.*, 2018). Plusieurs formes de modes de vibrations des groupes [TiO<sub>6</sub>], [ZnO<sub>4</sub>] et [ZnO<sub>6</sub>] sont présentes dans les différentes phases de titanates de zinc, confirmant ainsi la présence de la phase spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (Yu and Xia, 2012; Arin *et al.*, 2017). La raie à 517 cm<sup>-1</sup> contribue au mode de vibration d'adsorption de la phase rutile r-TiO<sub>2</sub> (Guo *et al.*, 2013), tandis que la bande à 404 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la phase hexagonale de ZnO (Ivanova *et al.*, 2011; Mazabuel-Collazos and Rodriguez-Paez, 2018). Les résultats FT-IR confirment la présence des phases Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> de structure spinelle, rutile r-TiO<sub>2</sub> et ZnO.

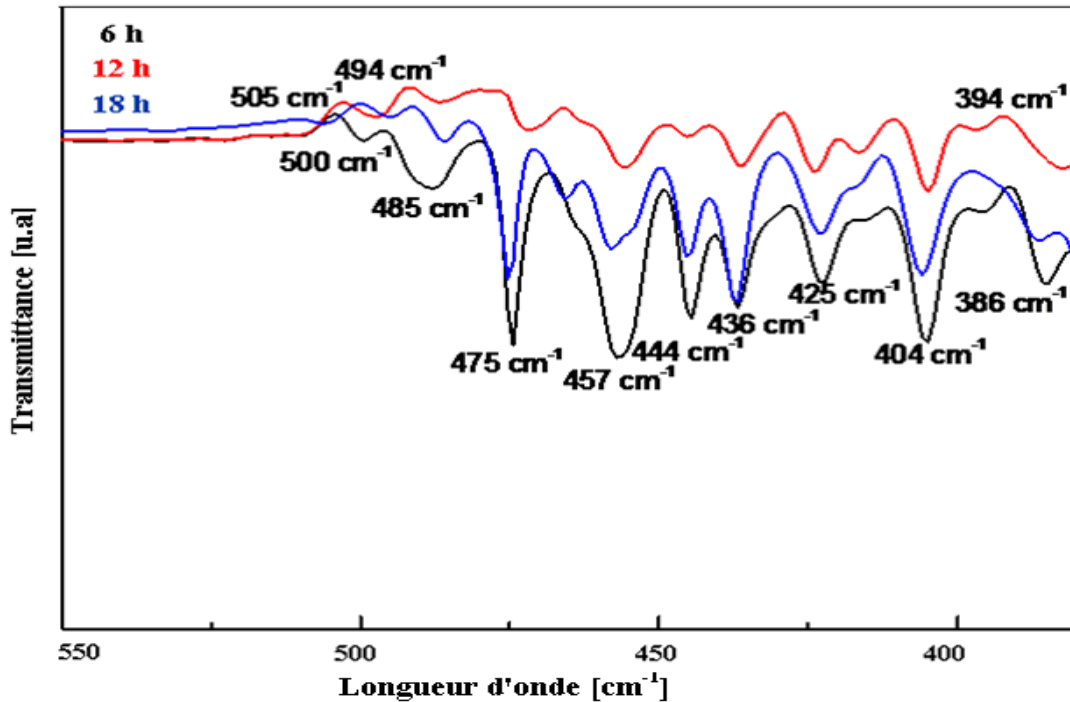


Figure III.22: Spectres FT-IR des pastilles 6, 12 et 18 h.

### III.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des pastilles 6 h et 18 h (*Figure III.23*) ont été étudiées par réflectance UV-vis diffuse dans la gamme de longueur d'onde 300–800 nm. Les pastilles 6 h et 18 h présentent une absorbance élevée dans la région du proche Ultra-Violet (UV). Avec l'augmentation de la longueur d'onde, l'absorbance diminue. Au-dessus de 400 nm, l'absorbance de la pastille 18 h diminue légèrement par rapport à la pastille 6 h. Les deux pastilles ont la même absorbance aux longueurs d'onde 347 nm, 367 nm, 401,4 nm et 590,6 nm. Une forte diminution de l'absorbance est observée près du bord de la bande d'environ 329 nm. Pour les oxydes semi-conducteurs, l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) joue un rôle important car sa valeur détermine la plage de longueur d'onde utilisée pour éclairer l'oxyde. L'énergie de la bande interdite peut être estimée à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  par l'extrapolation de la région linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  vers zéro. L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ), le coefficient d'absorption et l'énergie des photons ( $h\nu$ ) sont liés par la relation suivante:

$$(\alpha h\nu)^n = A(E_g - h\nu) \quad (III.3)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence de la lumière,  $A$  une constante,  $n = 0,5$  pour le gap indirect et  $n = 2$  pour le gap direct.

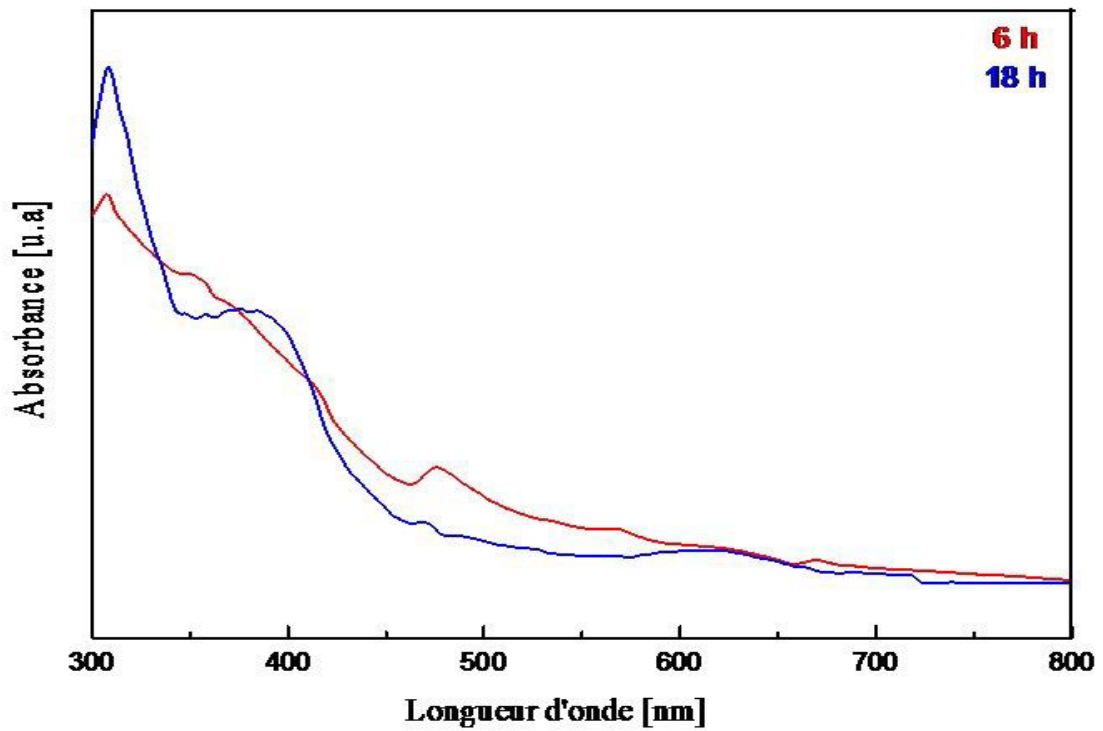


Figure III.23: Spectres d'absorbance UV-Vis diffuse des pastilles 6 h et 18 h.

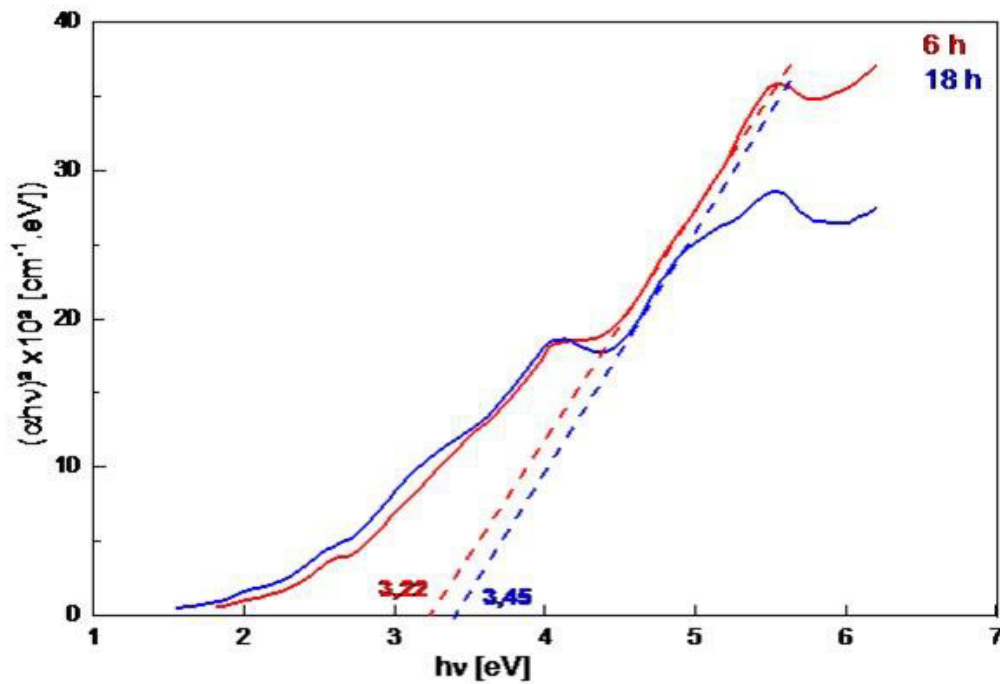


Figure III.24: Détermination du gap des pastilles 6 h et 18 h.

L'extrapolation des tracés de réflectance en fonction de la longueur d'onde (**Figure III.24**) conduit à des énergies de la bande interdite de 3,22 eV pour la pastille 6 h et 3,45 eV pour la pastille 18 h. La valeur obtenue pour la pastille 6 h est inférieure à celle de l'oxyde de zinc ( $E_g \sim 3,3$  eV) (Baskoutas, 2018; Hariwal *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018) et supérieure à celle de l'anatase a-TiO<sub>2</sub> ( $E_g = 3,21$  eV) (Chinnusamy *et al.*, 2018; Gonzalez-Torres *et al.*, 2018; Ouda *et al.*, 2018) et du rutile r-TiO<sub>2</sub> ( $E_g \sim 3,0$  eV) (Ko *et al.*, 2017; Agarwal *et al.*, 2018; Rosi and Kalyanasundaram, 2018). Ceci confirme le fait que dans les solutions solides de deux semi-conducteurs, l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) de la solution solide change progressivement entre les valeurs  $E_g$  des deux matériaux. On remarque que l'énergie de la bande interdite de la pastille 18 h est relativement plus élevée que celle de la pastille 6 h. Ceci peut être lié à une réorganisation structurale des niveaux d'énergies intermédiaires présents dans les bandes de conduction et de valence (Sharma and Jeevanandam, 2016). Selon les conditions expérimentales, différentes valeurs de l'énergie de bande interdite de la structure spinelle Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ont été rapportées. Elles varient entre 3,0 et 3,8 eV. Cette différence de l'énergie de la bande interdite de la phase Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> peut être liée à la microstructure, la taille des grains, etc. (**Tableau III.13**).

**Tableau III.13:** Différentes énergies de la bande interdite de ZnO, r-TiO<sub>2</sub> et Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

Phases	Gap	Méthode d'élaboration	Références
ZnO	3,3	-	(Baskoutas, 2018; Hariwal <i>et al.</i> , 2018; Wang <i>et al.</i> , 2018)
r-TiO <sub>2</sub>	3,0	-	(Ko <i>et al.</i> , 2017; Agarwal <i>et al.</i> , 2018; Rosi and Kalyanasundaram, 2018)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	3,1	-	(Jum Suk Jang <i>et al.</i> , 2009)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +ZnO	3,7	Sol-gel	(Mayén-Hernández <i>et al.</i> , 2007)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +ZnO	3,6	Sol-gel	(Jan Mrázek <i>et al.</i> , 2010)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +r-TiO <sub>2</sub>	3,1	Réaction solide	(Pramod H. Borse <i>et al.</i> , 2012)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +r-TiO <sub>2</sub>	3,7+3,0	Pulvérisation	(E. García-Ramírez <i>et al.</i> , 2012)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	3,18	Réaction solide	(Ali <i>et al.</i> , 2013)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +r-TiO <sub>2</sub>	3,8	Précipitation	(Lokesh Budigi <i>et al.</i> , 2015)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +r-TiO <sub>2</sub> +ZnO	3,3+3,0+3,1	Chimique	(Fenoll <i>et al.</i> , 2015)
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +r-TiO <sub>2</sub>	3,22+3,45	Réaction solide	Présent travail

## **Conclusion**

Des pastilles frittées  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  ont été élaborées par la méthode solide à partir d'un mélange de poudres broyées de  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$ . Ces dernières ont été calcinées, compactées puis frittées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 h.

Les résultats des rayons X du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  broyé pendant 6 h révèlent la présence de la phase cubique  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (15,5 %,  $\langle L \rangle = 13,2$  nm) de structure spinelle inverse en plus des phases mères:  $\text{ZnO}$ , l'anatase  $\alpha\text{-TiO}_2$  et le rutile  $\text{r-TiO}_2$ . L'augmentation de la fraction volumique de la phase spinelle  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  jusqu'à 44,5%, après 18 h de broyage, peut être liée à la disparition de l'anatase. Après frittage, la réaction entre l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  et le rutile  $\text{r-TiO}_2$  conduit à la formation de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  en tant que phase majoritaire. Les résultats de spectroscopies Raman et infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) confirment la présence des phases  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  et  $\text{r-TiO}_2$  en plus d'une très faible proportion de  $\text{ZnO}$ . La rugosité de surface (r.m.s) des pastilles 6, 12 et 18 h est de l'ordre de 290, 210 et 160 nm, respectivement. Les mesures des propriétés optiques révèlent que les énergies de la bande interdite des pastilles 6 et 18 h sont de l'ordre de 3,22 eV et 3,45 eV, respectivement.

# ***CONCLUSION GENERALE***

## ***Conclusion générale***

Ce travail de thèse porte sur une étude expérimentale concernant l'élaboration du matériau céramique  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  à partir de poudres commerciales de ZnO et  $\text{TiO}_2$  par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire. Les poudres broyées ont été ensuite calcinées à une température de  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 h, compactées puis frittées à une température de  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 h à l'air libre. Les caractérisations structurale, microstructurale et morphologique du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  broyé et des pastilles frittées ainsi que les mesures des propriétés optiques ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), spectroscopies Raman et infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et spectrométrie UV/visible.

Les résultats des rayons X du mélange  $2\text{ZnO}-1\text{TiO}_2$  broyé pendant 6 h révèlent la présence de la phase cubique  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (15,5 %  $\langle L \rangle = 13,2$  nm) de structure spinelle inverse en plus des phases mères: ZnO, l'anatase a- $\text{TiO}_2$  et le rutile r- $\text{TiO}_2$ . L'augmentation de la fraction volumique de la phase spinelle  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  jusqu'à 44,5%, après 18 h de broyage, peut être liée à la disparition de l'anatase.

Après frittage, la réaction entre l'oxyde de zinc ZnO et le rutile r- $\text{TiO}_2$  conduit à la formation de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  en tant que phase majoritaire. Les résultats de spectroscopies Raman et infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) confirment la présence des phases  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  et r- $\text{TiO}_2$  en plus d'une très faible proportion de ZnO.

Les micrographies MEB de la poudre broyée pendant 6 h révèlent différents types d'agglomérats ayant des formes irrégulières et non uniformes, cependant, après 18 h de broyage, la poudre est composée de fines particules. La microstructure de la pastille 18 h est assez propre avec une répartition homogène de la taille des grains par rapport à celle de la pastille 6 h qui présente peu de pores. La rugosité de surface des pastilles 6, 12 et 18 h est de l'ordre de 290, 210 et 160 nm, respectivement.

Les mesures optiques révèlent que l'énergie de la bande interdite est de 3,22 eV pour la pastille 6 h et 3,45 eV pour la pastille 18 h.

Comme perspectives, il serait intéressant de compléter ce travail par une étude détaillée sur les propriétés électriques et diélectriques des pastilles frittées.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

***Références bibliographiques***

- Abbas, F. (2015). *Etude de l'influence des effets des éléments lourds sur les propriétés physiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>*. Thèse de Doctorat, Université de Constantine.
- Abdullah, N. S. A., So'aib, S., & Krishnan, J. (2017). Effect of calcination temperature on ZnO/TiO<sub>2</sub> composite in photocatalytic treatment of phenol under visible light. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21(1), 173-181.
- Agarwal, S., Haseman, M. S., Leedy, K. D., Winarski, D. J., Saadatkia, P., Doyle, E., . . . Selim, F. A. (2018). Tuning the phase and microstructural properties of TiO<sub>2</sub> films through pulsed laser deposition and exploring their role as buffer layers for conductive films. *Journal of Electronic Materials*, 47(4), 2271-2276.
- Alagarsamy, K., Vishwakarma, v., Kaliaraj, G. S., Viswanathan, K., & Chavali, M. (2018). Implant application of bioactive nano-hydroxyapatite powders - A comparative study. *Materials Research Express*, 5(1), 015405.
- Ali, Z., Ahmad, S., Ahmad, I., Khan, I., & Aliabad, H. A. R. (2013). Structural and optoelectronic properties of the zinc titanate perovskite and spinel by modified Becke–Johnson potential. *Physica B: Condensed Matter*, 420, 54-57.
- Allen, N. S., Mahjoub, N., Vishnyakov, V., Kelly, P. J., & Kriek, R. J. (2018). The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Polymer Degradation and stability*, 150, 31-36.
- Arin, J., Thongtem, S., Phuruangrat, A., & Thongtem, T. (2017). Characterization of ZnO–TiO<sub>2</sub> and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process. *Research on Chemical Intermediates*, 43(5), 3183-3195.
- Ayed, S., Abdelkefi, H., Khemakhem, H., & Matoussi, A. (2016). Solid state synthesis and structural characterization of zinc titanates. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 185-189.
- Baskoutas, S. (2018). Special issue: zinc oxide nanostructures: synthesis and characterization. *Materials*, 873.
- Baumard, J.-F. (2013). *Les céramiques industrielles*. DUNOD.
- Belghalem, H., Bonnefont, G., & Fantozzi, G. (2014). Caractérisation d'une alumine frittée par frittage naturel et SPS. *Verres, Céramiques & composites*, 3(1).
- Bensouyad, H. (2011). *Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopées et non dopées avec le ZrO<sub>2</sub> et le ZnO, obtenus par voie sol-gel*. Thèse de Doctorat, Université Constantine.

- Bezzi, T. (2010). *Influence des additions en  $B_2O_3$  sur les propriétés structurales et diélectriques des composites  $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$* . Thèse de Doctorat, Université de Constantine.
- Bichaud, E. (2016). *Frittage «flash» de céramiques sous courant alternatif*. Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes.
- Bodke, M. R., Purushothan, Y., & Dole, B. N. (2018). Comparative study on size oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods. *Cerâmica*, 64, 91-96.
- Boughaleb, J., Arnaud, A., Guiffard, B., Guyomar, D., Seveno, R., Monfray, S., . . . Cottinet, P.-J. (2018). Coupling of PZT thin films with bimetallic strip heat engines for thermal energy harvesting. *Sensors*, 18(6), 1859-1870.
- Bovhyra, R., Popovych, D., Bovgyra, O., & Serednytski, A. (2017). Ab initio study of structural and electronic properties of  $(ZnO)_n$  "magical" nanoclusters  $n = (34, 60)$ . *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 76.
- Budiawanti, S., Soegijono, B., & Mudzakir, I. (2018). Influence of layer number and sintering on ferroelectric behaviour of barium titanates films prepared with sol-gel method. *Journal of Physics: Conference Series*, 985(1), 012034.
- C. Ye, S.S. Pan, X.M. Teng, H.T. Fan, & G.H. Li. (2008). Preparation and optical properties of nanocrystalline thin films in the  $ZnO$ - $TiO_2$  system. *Applied Physics A*, 90(2), 375-378.
- Camus, G., Lorrette, C., Pailler, R., Rebillat, F., Reignier, B., & Teyssandier, F. (2014). Matériaux composites à matrice et à renfort par fibres longues. *Technique de l'ingénieur*.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Chandrasekaran, P., Thiruvalluvan, T. M. V. M., Arivanandhan, M., Jayakumari, T., & Anandan, P. (2017). The impact of sintering temperature on structural, morphological and thermoelectric properties of zinc titanate nanocrystals. *Materials Research Express*, 4(7), 075036.
- Chen, J., Liao, W., Jiang, Y., Yu, D., Zou, M., Zhu, H., . . . Du, M. (2016). Facile fabrication of  $ZnO/TiO_2$  heterogeneous nanofibres and their photocatalytic behaviour and mechanism towards rhodamine B. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 9.
- Chinnusamy, S., Kaur, R., Bokare, A., & Erogbogbo, F. (2018). Incorporation of graphene quantum dots to enhance photocatalytic properties of anatase  $TiO_2$ . *Materials Research Society*, 8, 137-144.
- Chovet, A., & Masson, P. (2004). *Physique des semi-conducteurs*. Ecole Polytechnique, Universitaire de Marseille.

- Chuan-Feng Shih, Wei-Min Li, Ming-Min Lin, Chu-Yun Hsiao, & Kuang-Teng Hung. (2009). Low-temperature sintered  $Zn_2TiO_4:TiO_2$  with near-zero temperature coefficient of resonant frequency at microwave frequency. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2), 408-412.
- Cole, S. S., & Nelson, W. K. (1938). The system zinc oxide-titanium dioxide. Zinc orthotitanate and solid solutions with titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 42(2), 245-251.
- Croquesel, J. (2015). *Etude des spécificités du frittage par micro-onde de poudres d'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$* . Thèse de Doctorat, Université de Grenoble.
- Daou, I., Moukrad, N., Zergaoui, O., & Filali, F. R. (2017). Antimicrobial activity of  $ZnO/TiO_2$  nanomaterials synthesized from three different precursors of ZnO: influence of  $ZnO/TiO_2$  weight ratio. *Water Science & Technology*, 77(5), 1238-1249.
- Derlet, P. M. (2017). Sintering theory, Powder Technology. *Paul Scherrer Institut PSI*, 1-96.
- Divya N.K, Jaya T.P, & P.P. Pradyumnan. (2014). UV attenuation characteristics of titanium and tin doped ZnO ceramics. *Journal of NanoScience and NanoTechnology*, 2(4), 445-447.
- Dogu, D., & Karakas, G. (2018). Photocatalytic properties and characterization of praseodymium-doped titanium dioxide. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 21(1), 215-226.
- Dou, L., Zhang, Y., & Sun, H. (2018). Advances in synthesis and functional modification of nanohydroxyapatite. *Journals of Nanomaterials*, 2018.
- Drozdz, E., Wyrwa, J., Schneider, K., & Rekas, M. (2017). Electrical properties of silica-doped 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Journal of Materials Science*, 52(2), 674-685.
- E. García-Ramírez, M. Mondragón-Chaparro, & O. Zelaya-Angel. (2012). Band gap coupling in photocatalytic activity in  $ZnO-TiO_2$  thin films. *Applied Physics A*, 108(2), 291-297.
- El-Shear, A.-H., Basuni, A., & Mosaad, M. (2017). Influence of pH on the formulation of  $TiO_2$  nanocrystalline powders. *American Journal of Materials synthesis and Processing*, 2(4), 51-55.
- Ellmer, K., Klein, A., & Rech, B. (2008). *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*. Springer Series in Materials Science. (104)
- Etcheverry, L. P., Flores, V. H., Silva, D. L. d., & Moreira, A. C. (2018). Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Materials Research*, 21(2), 1-7.

- F. H. Dulin, & D. E. Rase. (1960). Phase Equilibria in the System ZnO–TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(3), 125-131.
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., & Navarro, S. (2015). Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of zinc and titanium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 298 (2015) 24–32, 298, 24-32.
- Fernandez-Werner, L., Gonzalez, E. A., Faccio, R., & Mombro, A. W. (2018). TiO<sub>2</sub> (B) and anatase angstrom-scale wires: a theoretical study. *the Journal of Physical Chemistry C*, 122, 3363-3370.
- Fontaine, F. (2011). *Composites à matrice carbone-oxyde et carbone-nitrure*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1.
- G. M. Zeer, E. G. Zelenkova, N. S. Nikolaeva, S. M. Zharkov, S. I. Pochekutov, O. N. Ledyeva, . . . A. A. Mikheev. (2015). Formation of phases and microstructure of ZnO and TiO<sub>2</sub> based ceramic. *Glass and Ceramics*, 72(7), 242-245.
- Gendron, D. (2001). *Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I.
- Gonzalez-Torres, J. C., Poulin, E., Dominguez-Soria, V., Garcia-Cruz, R., & Olvera-Neria, O. (2018). C-, N-, S-, and F-doped anatase TiO<sub>2</sub> (101) with oxygen vacancies: photocatalysts active in the visible region. *International Journal of Photoenergy*, 2018.
- Grigoriev, M., Kotelnikov, N., Buyakova, S., & Kulkov, S. (2016). Microstructure, mechanical properties and machining performances of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - TiC composites. *IOP conference Series: Materials Science and Engineering*, 116(1), 012002.
- Grossin, D. (2006). *Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières*. Thèse de Doctorat, Université de Caen/Basse-Normandie.
- Guerch, K. (2015). *Etude des propriétés physiques et électriques de matériaux céramiques utilisés en application spatiale*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- Guo, X., Zhang, R., Zhang, L., & Yan, J. (2013). Preparation of solid superacid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZnO-TiO<sub>2</sub> and its action on synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 32(3), 69-74.
- Guyon, J. (2015). *Evolution des microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par spark plasma sintering*. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.

- H. Beigi, V. H. B., H.Z.R. Hamoon, K.V. Rao. (2011). Low temperature synthesis and characterization of ZnTiO<sub>3</sub> by sol-gel method. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 3(1), 47-52.
- H.T. Kim, J.D. Byun, & Y. Kim. (1998). Microstructure and microwave dielectric properties of modified zinc titanates. *Materials Research Bulletin*, 33(6), 963-973.
- Han, X., Harris, J., & Siller, L. (2018). Synthesis of porous zinc-based/zinc oxide composites via sol-gel and ambient pressure drying routes. *Journals of Materials science*, 53(11), 8170-8179.
- Hariwal, R. V., Malik, H. K., Negi, A., & Kandasami, A. (2018). Controlling room temperature ferromagnetism and band gap in ZnO nanostructured thin films by varying angle of implantation. *RSC Advances*, 8(12), 6278-6287.
- <http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/>. Material selection and processing.
- Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., & Vertruyenc, B. (2011). Preparation and characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> films obtained by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(15), 2840-2845.
- Jan Mrázek, Lubomir Spanhel, Geneviève Chadeyron, & Vlastimil Matějec. (2010). Evolution and Eu<sup>3+</sup> doping of sol-gel derived ternary Zn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> - nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry, C 2010*, 2843-2852.
- Jeaidi, H. E. K. (2017). *Relation frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes.
- Jiang, J., Pi, J., & Cai, J. (2018). The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018.
- Jum Suk Jang, Pramod H.Borse, Jae Sung Lee, Kwon Taek. Lim, Ok-Sang Jung, Euh Duck Jeong, . . . Hyun Gyu Kim. (2009). Energy band structure and photocatalytic property of Fe-doped Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> material. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(12), 3021-3024.
- Khachane, M. (2007). *Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz*. Thèse de Doctorat en co-tutelle, Université Cadi Ayyad & Université de Sud Toulon-Var.
- Khanal, G. P., Kim, S., Kim, M., Fujii, I., Ueno, S., & wada, S. (2018). Grain-size dependance of piezoelectric properties in thermally annealed BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journals of the Ceramic Society of Japan*, 126(7), 536-541.
- Khuili, M., Fazouan, N., & Abou-el-Makarim, H. (2015). DFT study of physical properties of wurtzite, zinc blende, and rocksalt phases of zinc oxide using GGA and TB-mBJ potential. *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 3rd International IEEE*, 1-4.

- Kim, H. T., & Yoonho, K. (2001). Titanium Incorporation in Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5), 1081-1086.
- Kiselev, D. A., Ilina, T. S., Malinkovich, M. D., Sergeeva, O. N., Bolshakova, N. N., Semenova, E. M., & Kuznetsova, Y. V. (2018). Specific features of the domain structure of BaTiO<sub>3</sub> crystals during thermal heating and colling. *Physics of the Solid State*, 60(4), 738-742.
- Kitouni, S. (2013). *Impact des additions en petites et grandes proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine*. Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1.
- Ko, K. C., Bromley, S. T., Lee, J. Y., & Illas, F. (2017). Size-dependent level alignment between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles: implications for photocatalysis. *The Journal of Physical Letters*, 8(22), 5593-5598.
- Kobwittaya, K., Oishi, Y., Torikai, T., Yada, M., Watari, T., & Luitel, H. N. (2017). Synthesis and upconversion luminescence properties of ZnO–TiO<sub>2</sub> containing Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 125(7), 559-564.
- Koster, R. S., Fang, C. M., Dijkstra, M., Blaadered, A. v., & Huis, M. A. v. (2015). Stabilization of rock salt ZnO nanocrystals by low-energy surfaces and Mg additions: a first-principales study. *the Journal of Physical Chemistry C*, 119(10), 5648-5656.
- Kulawik, J., Szwagierczak, D., & Skwarek, A. (2017). Electrical and microstructural characterization of doped ZnO based multilayer varistors. *Microelectronics International*, 34(3), 116-120.
- Labus, N., Obradović, N., Srećković, T., V.Mitić, & Ristić, M. M. (2005). Influence of mechanical activation on synthesis of zinc metatitanate. *Science of Sintering*, 37(115-122).
- Lal, S., Caseley, E. A., Hall, R. M., & Tipper, j. L. (2018). Biological impact of silicon nitride for orthopaedic applications: role of particle size, surface composition and donor variation. *Scientific reports*, 8(1), 9109-9120.
- Lanfant, B. (2014). *Elaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone*. Thèse de Doctorat, Université Paris Sud.
- Li, C., Bando, Y., Nakamura, M., Kimizuka, N., & Kito, H. (2000). Precipitate within the spinel-type Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. *Materials Research Bulletin*, 35(3), 351-358.
- Li, X., Deng, Y., Wabg, M., Chen, X., Xiao, Y., & Zhang, X. (2017). Stabilization of Ca-deficient hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics by adding alginate to enhance their biological performances. *Journals of Materials Chemistry B*, 6(1), 87-97.

- Li, Z., Yadav, S., Chen, Y., Li, N., Liu, X.-Y., Wang, J., . . . Mara, N. (2017). Mechanically controlling the reversible phase transformation from zinc blende to wurtzite in AlN. *Materials Research Letters*, 5(6), 426-432.
- Liu, X. (2012). Molten salt synthesis of ZnTiO<sub>3</sub> powders with around 100 nm grain size crystalline morphology. *Materials Letters*, 80, 69-71.
- Liu, Z., Zhou, D., Gong, S., & Li, H. (2009). Studies on a basic question of zinc titanates. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2), 840-845.
- Lokesh Budigi, Madhusudhana Rao Nasina, Kaleemulla Shaik, & Sivakumar Maravadi. (2015). Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method. *Journal of Chemical Sciences*, 127(3), 509-518.
- Lu, Q. (2011). *Caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquences micro-ondes*. Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 Science & Technologies.
- Lutteroti, L. (2000). MAUD, Version 2.50. <http://maud.radiographema>.
- Madelene Dancila, Geogeta Voicu, & Eugeniu Vasile. (2014). Influence of added graphite on ZnO sorbents for gas desulfurization. *Revista de Chimie*, 65(2), 1521-1524.
- Makal, P., & Das, D. (2018). Self-doped TiO<sub>2</sub> nanowires in TiO<sub>2</sub>-B single phase, TiO<sub>2</sub>-B/anatase and TiO<sub>2</sub>-anatase/rutile heterojunctions demonstrating individual superiority in photocatalytic activity under visible and UV light. *Applied Surface Science*, 455, 1106-1115.
- Manik, S. K., Bose, P., & Pradhan, S. K. (2003). Microstructure characterization and phase transformation kinetics of ball-milled prepared nanocrystalline Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> by Rietveld method. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), 837-847.
- Manik, S. K., & Pradhan, S. K. (2006). Preparation of nanocrystalline microwave dielectric Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and ZnTiO<sub>3</sub> mixture and X-ray microstructure characterization by Rietveld method. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 33(1), 69-76.
- Mayén-Hernández, S. A., Torres-Delgado, G., Castanedo-Pérez, R., Márquez Marín, J., Gutiérrez-Villarreal, M., & Zelaya-Angel, O. (2007). Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of ZnO+Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(15-16), 1454-1457.
- Mazabuel-Collazos, A., & Rodriguez-Paez, J. E. (2018). Chemical synthesis and characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> semiconductor nanocomposites: tentative mechanism of particle formation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 455.
- McCord, A. T., & Saunders, H. F. (1945). Preparation of pigmentary materials. *U.S. Patent and Trademark Office*, 2,379,019, 326.

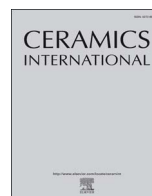
- Medina, J., Bolanos, H., Mosquera-Sanchez, L. P., & Rodriguez-Paez, J. E. (2018). Controlled synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of their toxicity in *Mus musculus* mice. *International Nano Letters*, 8(3), 165-179.
- Milak, P. C., Minatto, F. D., Jr, A. D. N., & Montedo, O. R. K. (2015). Wear performance of alumina-based ceramics - a review of the influence of microstructure on erosive wear. *Cerâmica*, 61, 88-103.
- Naidu, K. c. B., Padma, G. T., Rao, T. S., Kumar, N. S., Ram, N. R., Singampalli, R., . . . Kumar, S. N. (2018). Phase formation and electrical properties of zinc titanate ceramics. *Advanced in Materials*, 2, 37-48.
- Nain, S., Rathore, J. S., & Sharma, N. N. (2018). Comparison of piezo-material based energy transduction systems for artificial nanoswimmer. *IOP conference Series: Materials Science and Engineering*, 346(1), 012079.
- Nakamura, A., Tochigi, E., Nagahara, R., Furushima, Y., Oshima, Y., Ikuhara, Y., . . . Matsunaga, K. (2018). Structure of the basal edge dislocations in ZnO. *Crystals*, 8(3), 127.
- Narayanan, P. S. (1950). *Raman spectrum of rutile*.
- Nikolic, M. V., Labus, N., & Ristic, M. M. (2009). Densification rate and phase structure changes during sintering of zinc titanate ceramics. *Ceramics International*, 35(8), 3217-3220.
- Obradovic, N., Labus, N., Sreckovic, T., & Stevanovic, S. (2007). Reaction sintering of the 2ZnO–TiO<sub>2</sub> system. *Science of Sintering*, 39(2), 127-132.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 81, 536-551.
- Ono, S., & Kikegawa, T. (2018). Phase transition of ZnS at high pressures and temperatures. *Phase Transitions*, 91(1), 9-14.
- Ouda, A. A., Alosfur, F. K. M., Ridha, N. J., Abud, S. H., Umran, N. M., Al-aaraji, H. H., & Madloul, R. A. (2018). Facile method to synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanorods. *Journal of Physics: Conference Series*, 1032(1), 012038.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., . . . Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 11.
- P.K Jain, D. Kumar, A. Kumar, & D. Kaur. (2010). Structural, optical and dielectric properties of ZnTiO<sub>3</sub> ceramics. *Optoelectronics and advanced materials*, 4(3), 299-304.

- Pandi, P., & Gopinathan, C. (2017). Structural transformation study of TiO<sub>2</sub> nanoparticles annealing at different temperatures and the photodegradation process of eosin-Y. *Phase Transitions*, 91(4), 406-425.
- Pramod H. Borse, C. R. Cho, K. T. Lim, T. E. Hong, E. D. Jeong, J. H. Yoon, . . . H. G. Kim. (2012). Comparison of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and rutile TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production under UV and near-visible light irradiation. *Journal of Ceramic Processing Research*, 13(1), 42-46.
- Rajendar, V., Raghu, Y., rajitha, B., Chakra, C. S., Rao, K. V., & Park, S. H. (2017). Synthesis, characterization, and photocatalytic behaviour of nanocrystalline ZnO, TiO<sub>2</sub> and ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Ovonic Research*, 13(3), 101-111.
- Raveendra, R. S., Prashanth, P. A., & Nagabhushana, B. M. (2015). Synthesis, characterization of combustion derived Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanocrystals and its application to adsorption of azo dye. *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 5(5), 128-137.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Rosi, H., & Kalyanasundaram, S. (2018). Synthesis, characterization, structural and optical properties of titanium-dioxide nanoparticles using Glycosmis cochinchinensis Leaf extract and its photocatalytic evaluation and antimicrobial properties. *World News of Natural Sciences*, 17(17), 1-15.
- Roy, S., roy, T., & Das, D. (2018). Sintering of nanocrystalline multicomponent zinc oxide varistor powders prepared by ball milled. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9899-9909.
- S. Roopas Kiran, V. R. K. Murthy, & V. Subramanian. (2008). Microwave assisted processing of Sm(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> and ZnO-TiO<sub>2</sub> dielectric resonators. *Progress In Electromagnetics Research Symposium*, 570-575.
- Sahu, A., Chaurashiya, R., Hiremath, k., & Dixit, A. (2018). Nanostructured zinc titanate wide band gap semiconductor as a photoelectrode material for quantum dot sensitized solar cells. *Solar Energy*, 163, 338-346.
- Sava, B. A., & Vişan, T. (2007). Raman and Ftir studies of some sol-gel based glasses in the ZnO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Universitatea Politehnica din Bucuresti Bulletin, Series B*, 69(1), 11-24.
- Ščepanovič, M., Grujič-Brojčič, M., Dohčević-Mitrovič, Z., Vojislavljevič, K., Srečkovič, T., & Popovič, Z. V. (2007). The effects of nonstoichiometry on optical properties of oxide nanopowders. *Acta Physical Polonica*, 112 (5), 1013-1018.
- Sedpho, S., Wongratanaphisan, D., Mangkorntong, P., Mangkorntong, N., & Choopun, S. (2008). Preparation and characterization of zinc titanate nanostructures by oxidation reaction technique. *J. Nat Sci. Special Issue on Nanotechnology*, 7(1), 99-104.

- Sethi, D., & Sakthivel, R. (2017). ZnO/TiO<sub>2</sub> composites for photocatalytic inactivation of Escherichia coli. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 168, 117-123.
- Sharma, U., & Jeevanandam, P. (2016). Synthesis temperature dependent morphological evolution in zinc titanate heteronanostructures and their application in environmental remediation. *ChemistrySelect*, 1(20), 6382-6395.
- Shi, S., Qian, S., hou, X., Mu, j., He, J., & Chou, X. (2018). Structural and optical properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film deposited by atomic layer deposition. *Advanced in Condensed Matter Physics*, 2018.
- Siddiqi, K. S., Rahman, A. u., Tajuddin, & husen, A. (2018). Properties of zinc oxide nanoparticles and their activity against microbes. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 141.
- Simonsen, M. E., Jensen, H., Li, Z., & Søggaard, E. G. (2008). Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 200(2-3), 192-200.
- Siwinska-Stefanska, K., Kubiaka, A., Goascianska, J., Nowaczyk, G., Jurga, s., & Jesionowski, T. (2018). TiO<sub>2</sub>-ZnO binary oxide systems: comprehensive characterization and tests of photocatalytic activity. *Materials*, 11(5), 841.
- Stanley F. Bartram, & Richard A. Slepety. (1961). Compound formation and crystal structure the system ZnO-TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramics Society*, 44(10), 493-498.
- Steinike, U., & Wallis, B. (1997). Formation and Structure of Ti-Zn-Oxides. *Crystal Research and Technology*, 32(1), 187-193.
- Sun, L., Shi, L., & Wang, C. (2016). Investigation of photons in zinc blende and wurtzite by Raman spectroscopy. *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences. In Tech*.
- T Santhaveesuk, D Wongratanaphisan, N Mangkorntong, & S Chooapun. (2008). Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanostructures prepared by thermal oxidation method. *Advanced Materials Research*, 55-57, 641-644.
- T. Bernert, J. Ruiz-Fuertes, L. Bayarjargal, & B. Winkler. (2015). Synthesis and high (pressure, temperature) stability of ZnTiO<sub>3</sub> polymorphs studied by Raman spectroscopy. *Solid State Sciences*, 43, 53-58.
- Torchynska, T. V., & Filali, B. E. (2017). *Chapter 4: Emission, defects, and structure of ZnO nanocrystal films obtained by electrochemical method*.
- Tosiriwatanapong, T., & Singhatanadgit, W. (2018). Zirconia-based biomaterials for hard tissue reconstruction. *Bone and Tissue Regeneration Insights*, 9, 1179061 X 18767886.

- Vossen, J. (1958). *Reaction of titanium dioxide with zinc oxide*. Doctorate dissertation, Rheinisch-Westfaellische Technische Hochschule. Aachen, Germany.
- Wang, C.-L., Hwang, W.-S., Chu, H.-L., Hsi, C.-S., Ko, H.-H., Chang, K.-M., . . . Li, W.-L. (2014). Phase formation of zinc titanate precursor prepared by a hydrothermal route at pH 5. *Ceramics International*, 40(5), 7407-7415.
- Wang, D., Guo, H., Morandi, C. S., Randall, C. A., & Troler-McKinstry, S. (2018). Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. *APL Materials*, 6(1), 016101.
- Wang, J., Chen, R., Xiang, L., & Komarneni, S. (2018). Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International*, 44(7), 7357-7377.
- Wang, Q., Li, S., He, Q., Zhu, W., He, D., Peng, F., . . . Li, X. (2018). Reciprocating compression of ZnO probed by X-ray diffraction: the size effect on structural properties under high pressure. *Inorganic chemistry*, 57(9), 5380-5388.
- Wikipedia. (2018). <https://fr.wikipedia.org/wiki/Céramique>.
- Wongratanaphisan, D., Santhaveesuk, T., & Choopun, S. (2013). Raman scattering of internal dynamics in spinel Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanostructures. *Integrated Ferroelectrics*, 142(1), 37-43.
- Yadavari, H., & Altun, M. (2018). Distinct degradation processes in ZnO varistors: reliability analysis and modeling with accelerated AC tests. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 25(4), 3240-3252.
- Yamagata, C., Mello-Castanho, S. R. H., & Paschoal, J. O. A. (2014). Synthesis and mechanical properties of stabilized zirconia ceramics: MgO-ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub>. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*.
- Yamaguchi, O., Morimi, M., Kawabata, H., & Shimizu, K. (1987). Formation and Transformation of ZnTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(5), C-97-C-98.
- Yu, Y.-H., & Xia, M. (2012). Preparation and characterization of ZnTiO<sub>3</sub> powders by sol-gel process. *Materials Letters*, 77, 10-12.
- Zemtsova, E. G., Monin, A. V., Smirnov, V. M., Semenov, B. N., & Morozov, N. V. (2015). Formation and mechanical properties of alumina ceramics based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro - and nanoparticles. *Physical Mesomechanics*, 18(2), 134-138.
- Zukuls, A., Mezinskis, G., Reinis, A., Skadins, I., Kroica, J., Stafecka, L., & Durena, R. (2018). Morphology, photocatalytic and antibacterial properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> sol-gel system. *Key Engineering Materials*, 762, 278-282.

# ***ANNEXE***



## Preparation and characterization of spinel type Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanocomposite

Alima Mebrek<sup>a,b</sup>, Safia Alleg<sup>a,\*</sup>, Sihem Benayache<sup>a,b</sup>, Mohamed Benabdeslem<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique, Université Badji Mokhtar Annaba, B.P. 12, Annaba 23000, Algeria

<sup>b</sup> Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI), B.P. 64, Route de Dely Brahim, Chéraga, 16014 Alger, Algeria

<sup>c</sup> LESIMS, Département de Physique, Université Badji Mokhtar Annaba, B.P. 12, Annaba 23000, Algeria



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Mechanical alloying  
ZnO–TiO<sub>2</sub> system  
XRD  
Raman spectroscopy  
SEM

### ABSTRACT

Zinc orthotitanate Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel structures have been prepared by solid state reaction in two stages. First, a mixture of ZnO and TiO<sub>2</sub> (67% anatase + 33% rutile) in a molar ratio of 2:1 was mechanically milled for 6 and 18 h, at room temperature, in a high energy planetary ball mill under argon atmosphere. Next, the ball milled powders were calcined at 900 °C for 2 h, pressed into pellets and then sintered for 4 h at 1100 °C in air. Phase formation, microstructure, surface morphology and optical properties were characterized by X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy and UV–visible spectrophotometry. The mechanical milling process for 6 h gives rise to the formation of nanocrystalline orthotitanate Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (15.5%,  $\langle L \rangle = 13.2$  nm) in addition to unreacted rutile TiO<sub>2</sub>, anatase TiO<sub>2</sub> and ZnO structures. As the milling process progresses up to 18 h, the volume fraction of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> increases to about 4.5%. The sintered pellets exhibit a composite structure where about a small amount of rutile nanograins are dispersed into the Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> matrix. FT-IR and Raman results confirm the biphasic character of the sintered pellets. The band gap energy is milling time dependent. It varies from 3.22 for pellet 6 h to 3.45 for pellet 18 h.

### 1. Introduction

The ZnO–TiO<sub>2</sub> system still attracts the attention of researchers because of its importance in practical applications [1–5]. Zinc titanates such as ZnTiO<sub>3</sub> and Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> are electroceramic materials with interesting dielectric properties and low sintering temperatures. Zinc orthotitanate (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) can be used in many fields such as white pigment [6,7], catalytic sorbent for the desulfuration of hot coal gases [8], photocatalytic materials [9–11], filters and dielectric resonators materials [12–16]. The ZnO–TiO<sub>2</sub> system has been widely studied using different techniques such as sol gel reaction [17], hydrothermal process [18], magnetron reactive sputtering [19] and conventional solid state reaction [20,21]. Due to the difference in the melting points of ZnO (1975 °C) and TiO<sub>2</sub> (1830 °C) phases on the one hand, ZnO loss by volatilization and the experimental conditions on the other hand, several phase diagrams have been proposed since 1960s. For example, Cole and Nelson have prepared zinc orthotitanate by a solid-state reaction of ZnO and TiO<sub>2</sub> in a molar ratio of 2:1 [22]. They obtained a series of solid solutions of TiO<sub>2</sub> in Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> below 900 °C when an excess of titania was present. Above 900 °C, the decomposition of the solid solutions gives rise to normal zinc orthotitanate (lattice parameter  $a = 0.846$  nm) and rutile TiO<sub>2</sub>. Zinc titanates with the spinel structure were

obtained by calcination of ZnO and TiO<sub>2</sub> mixture in a molar ratio of 1:1 at 700–825 °C [23]. Dulin and Race have reported the existence of three compounds: cubic Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, hexagonal ZnTiO<sub>3</sub>, and cubic Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [21]. The metatitanate ZnTiO<sub>3</sub> has a perovskite structure with hexagonal lattice and space group R3. ZnTiO<sub>3</sub> undergoes decomposition into Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and rutile TiO<sub>2</sub> above 925 ± 25 °C. Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> was obtained through the reaction of sulfate-containing hydrous titanium oxide of anatase structure with ZnO at 700–900 °C [20]. The orthotitanate Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> can be easily prepared by conventional solid-state reaction between ZnO and TiO<sub>2</sub> in the molar ratio of 2:1. It has a spinel structure with space group Fd-3m where Zn<sup>2+</sup> cations occupy the 8a and 16d sites, Ti<sup>4+</sup> cations occupy the 16d sites and O occupies the 32e site [24].

The synthesis processes and calcination conditions affect the materials properties. Chemical solution methods can provide products of fine and homogeneous particles with high specific surface area, while conventional solid state reaction has some drawbacks such as high temperature, large particle size and limited degree of chemical homogeneity. The mechanical alloying (MA) process can be used for the preparation of zinc titanate (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) powders at room temperature. MA process is a low cost solid-state powder processing technique to produce equilibrium and non-equilibrium materials [25–30]. It

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [safia.alleg@univ-annaba.dz](mailto:safia.alleg@univ-annaba.dz), [safia\\_alleg@yahoo.fr](mailto:safia_alleg@yahoo.fr) (S. Alleg).

involves repeated phenomena of fracture, cold welding, agglomeration and de-agglomeration of blended powder particles in a high-energy ball mill. The force of the impact ball-powder-ball and/or ball-powder-vials deforms plastically the powder particles and introduces many types of structural defects such as dislocations, grain boundaries, vacancies, interstitials, etc. Consequently, it is possible to obtain stoichiometric and non-stoichiometric structures at low temperature [31].

The aim of the present work is to study the effect of the milling process on the phase formation in the ZnO–TiO<sub>2</sub> system. Hence, a mixture of ZnO and TiO<sub>2</sub> powders in a molar ratio of 2:1 was mechanically milled in a high energy ball mill, at room temperature, for 6 and 18 h. The obtained powders were then calcined for 2 h at 900 °C, pressed into pellets and sintered at 1100 °C for 4 h. Structure, microstructure and morphology of the ball milled powders and sintered pellets were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy, Raman and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopies. The optical properties of the pellets are also discussed.

## 2. Experimental procedure

Mechanically milled 2ZnO:TiO<sub>2</sub> powders for 6 and 18 h were used to prepare zinc titanate ceramics by conventional solid-state reaction. ZnO and TiO<sub>2</sub> powders from Sigma Aldrich (purity 99.99%) were ball milled at room temperature, under argon atmosphere (to avoid the contamination from the atmosphere); in a high energy planetary ball mill Fritsch Pulverisette 7 using hardened steel vials and balls. The ball-to-powder-weight ratio was about 6:1 and the rotation speed was 700 rpm. The milling process was interrupted each 30 min for 15 min to avoid the temperature increase inside the vials. The as-milled powders were calcined at 900 °C for 2 h in air and compacted into pellets of 12 mm in diameter and 2 mm thickness under a pressure of 50 MPa using a uniaxial hydraulic press. Next the pellets were sintered in a tubular furnace at 1100 °C for 4 h. The sintered pellets from the mechanically milled powders for 6 and 18 h are labelled hereafter pellet 6 h and pellet 18 h, respectively.

Phase formation in the ball milled and sintered powders was investigated by XRD on a PanAlytical diffractometer using CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda_{Cu} = 0.15406$  nm) in a ( $\theta$ -2 $\theta$ ) Bragg Brentano geometry with a step size of 0.01°. The lattice parameters, volume fraction, crystallite size,  $\langle L \rangle$ , microstrains,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , atomic positions and occupancy were obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns by using the MAUD program [32] which is based on the Rietveld method [33]. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra were performed in the UV–visible range 400–4000 cm<sup>-1</sup> at room temperature using Thermo Nicolet Nexus 870 FT-IR spectroscopy. The Raman spectra were obtained from Senterra R200L equipment using a wavelength of  $\lambda = 532$  nm as excitation. Atomic force microscopy (AFM, Asylum Research MFP3D) was used to study the surface topography with a scan scope of 20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ . Morphological changes of the milled powders and sintered pellets were characterized by scanning electron microscopy (SEM, DSM960 A Zeiss) coupled with EDX analysis. The optical measurements were followed by means of UV-3600 plus Shimadzu spectrophotometer in the wavelength domain of 300–800 nm.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Phase formation in the ball milled mixture

Fig. 1 displays the XRD patterns of pure ZnO and TiO<sub>2</sub> powders in addition to the ball milled 2ZnO–TiO<sub>2</sub> mixtures for 6 and 18 h. The raw powders exhibit well crystallized structures characterized by narrow diffraction peaks. Nonetheless, the ball milled powders show broad diffraction peaks with an important reduction in their intensities because of the crystallite size reduction, accumulation of the internal

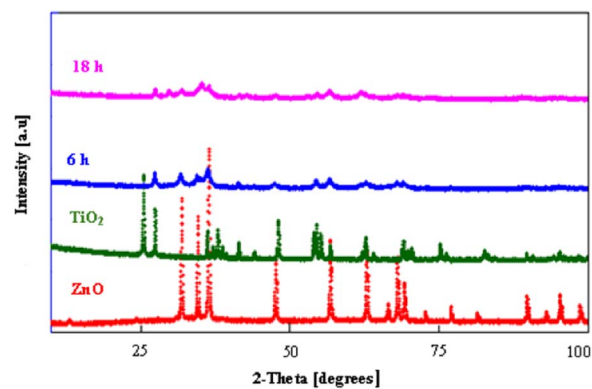


Fig. 1. XRD patterns of the starting ZnO and TiO<sub>2</sub> powders as well as the ball-milled 2ZnO–TiO<sub>2</sub> mixtures for 6 and 18 h.

strains and crystal distortion due to the structural defects such as dislocations, grain boundaries, vacancies, interstitials, etc. Furthermore, the formation of the zinc titanate Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> structure is evidenced by the appearance of some diffraction peaks especially those of anatase and the appearance of new peaks owing to the mixing of the initial powders at the atomic level. Hence, the formation of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> can be achieved when the ZnO–a-TiO<sub>2</sub> solid solution with excess ZnO reaches the stoichiometric (2:1 mol%) ratio. Also, from the structural point of view, Zn atoms can be partially replaced by Ti atoms in the ZnO crystal lattice.

For the starting TiO<sub>2</sub> powders, the Rietveld refinement was done with the introduction of two phases (Fig. 2): (i) tetragonal rutile (r-TiO<sub>2</sub>), space group P4<sub>2</sub>/mnm, lattice parameters  $a_0 = 0.45937$  nm and  $c_0 = 0.29582$  nm (JCPDS no. 00-004-0551), and (ii) tetragonal anatase (JCPDS no. 00-004-0477) space group I4<sub>1</sub>/amd:1, lattice parameters  $a_0 = 0.3785$  nm and  $c_0 = 0.9514$  nm. In both structures (Fig. 3), Ti atoms occupy the (0, 0, 0) sites while O atoms occupy the (0.3053, 0.3053, 0) and (0, 0, 0.2066) sites in the r-TiO<sub>2</sub> and a-TiO<sub>2</sub> crystal lattice, respectively. For ZnO powders, the best Rietveld refinement was achieved with a single phase having a hexagonal (Fig. 4) structure (lattice parameters  $a_0 = 0.32417$  nm and  $c_0 = 0.51876$  nm and space group P6<sub>3</sub>mc, JCPDS no. 00-005-0664) where Zn atoms are in the (0.3333, 0.6667, 0) sites while (0.3333, 0.6667, 0.3819) sites are occupied by O atoms. The obtained parameters from the Rietveld refinement are summarized in Table 1. One notes that the volume fraction of anatase is two times higher than that of rutile but the crystallite size of r-TiO<sub>2</sub> (817.4 nm) is much higher than those of a-TiO<sub>2</sub> (441.7 nm) and ZnO (221.5 nm). The expansion/contraction of the crystal lattice of the starting powders, which can be evaluated by the relative deviation of the lattice parameters from those of the perfect crystal, can be linked to the preparation method. Such expansion/contraction can be confirmed by the small changes of the oxygen atoms occupancy compared to that of the perfect crystal.

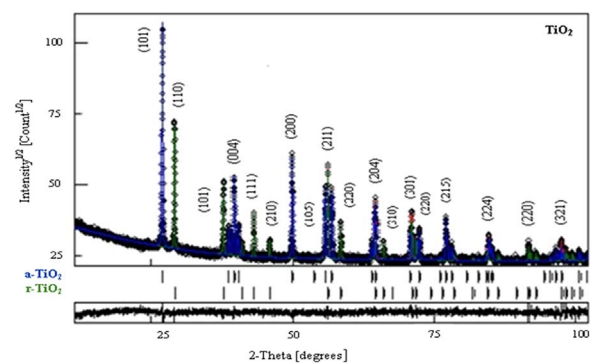


Fig. 2. Rietveld refinement of TiO<sub>2</sub> powders (Sig = 1.26; Rwp = 4.7%; Rb = 3.69%; Rexp = 3.71%).

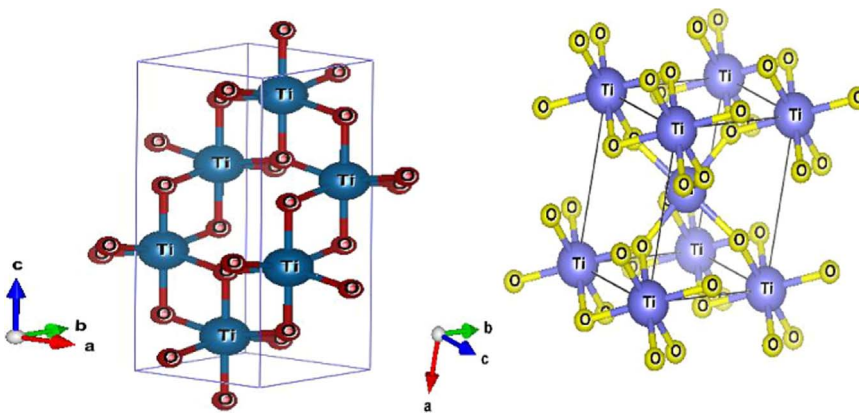


Fig. 3. Representation of TiO<sub>2</sub> structure.

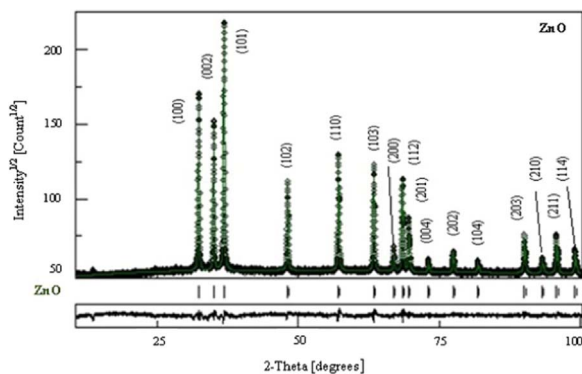


Fig. 4. Rietveld refinement of ZnO powders (Sig = 1.79; Rwp = 3.28%; Rb = 2.54%; Rexp = 1.82%).

For the mechanically milled 2ZnO-TiO<sub>2</sub> mixture for 6 h and 18 h, the Rietveld refinement of the XRD patterns (Fig. 5) was achieved with three and four phases, respectively: r-TiO<sub>2</sub>, a-TiO<sub>2</sub>, ZnO and cubic Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> with lattice parameter a<sub>0</sub> = 0.84608 nm and space group Fd-3m:2 (JCPDS no. 00-019-1483). In the spinel structure (Fig. 6), Zn atoms occupy two positions at (0.125, 0.125, 0.125) and (0.5, 0.5, 0.5), Ti atoms occupy the (0.5, 0.5, 0.5) sites and O atoms occupy the (0.260, 0.260, 0.260) sites. The obtained results are reported in Table 2. The mixing of ZnO and TiO<sub>2</sub> at the atomic level leads to the formation of the spinel Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> structure when the ZnO-TiO<sub>2</sub> solid solution reaches the stoichiometric ratio (2:1 mol.%). The mechanism of the double oxide formation in the conventional solid state reaction can be described by the thermodynamic parameters and depends on the movement of the component towards the phase boundary. It can be determined fundamentally by the microstructure of the powders mixture such as particle size, pore structure and surface area. Hence, the formation of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> during the MA process, at room temperature, might be related to the heavy plastic deformation that induces numerous types of structural defects (dislocations, vacancies, triple defects, grain boundaries, etc.) in

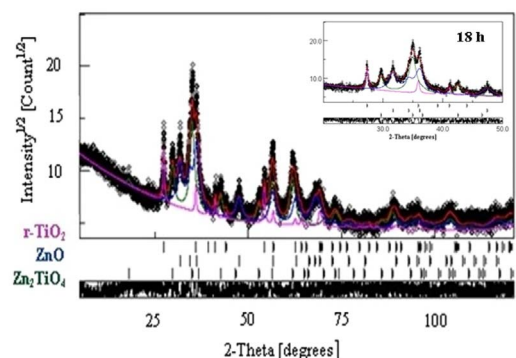
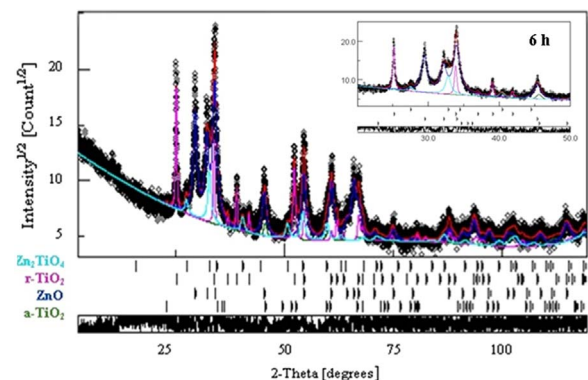


Fig. 5. Rietveld refinement of the XRD patterns of the ball-milled 2ZnO-TiO<sub>2</sub> powders for 6 h (Sig = 1.04; Rwp = 13.46%; Rb = 10.58%; Rexp = 12.89%) and 18 h (Sig = 1.02; Rwp = 13.59%; Rb = 10.72%; Rexp = 13.21%).

the powder particles. Consequently, the powder particles are highly activated and the milling process enhances both the mass transport mechanisms and the diffusion process leading to more effective bonding of the powder particles and hence, the formation of the spinel Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> structure. In the well-known AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type inverse spinel structure, the A-

Table 1

lattice parameters (a, c), relative deviation ( $\Delta a$ ,  $\Delta c$ ), average crystallite size,  $\langle L \rangle$ , microstrains  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-4}$ , phase volumetric proportion, occupancy and atomic positions (x, y, z) of the starting ZnO and TiO<sub>2</sub> powders.

Phases	Volume fraction (%)	$\langle L \rangle$ (nm) $\pm$ 4	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-4}$	a (nm) $\pm 10^{-4}$	c (nm) $\pm 10^{-4}$	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)	Atom	Occ.	x	y	z
r-TiO <sub>2</sub>	33	817.4	0.3	0.45570	0.29354	- 0.79	- 0.76	Ti1	0.99789	0	0	0
								O1	0.96888	0.30486	0.30586	0
a-TiO <sub>2</sub>	67	441.7	3.5	0.37549	0.94383	- 0.79	- 0.79	Ti1	1.00933	0	0	0
								O1	0.97217	0	0	0.20685
ZnO	100	221.5	1.5	0.32479	0.52035	0.19	0.30	Zn1	1.00189	0.33335	0.66617	0
								O1	0.97428	0.33323	0.66689	0.38190

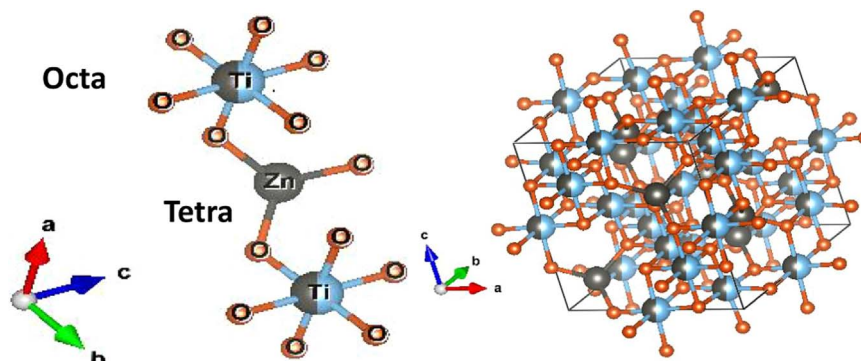
Fig. 6. Representation of spinel structure  $Zn_2TiO_4$ .

Table 2

Phases, lattice parameters (a, c), relative deviation ( $\Delta a$ ,  $\Delta c$ ), average crystallite size,  $\langle L \rangle$ , microstrains  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , volume fraction, occupancy and atomic positions (x, y, z) in the ball-milled  $2ZnO-TiO_2$  powders for 6 h and 18 h.

Milling time	Phases	a (nm) $\pm 10^{-4}$	c (nm) $\pm 10^{-4}$	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)	Volume fraction (%)	$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 2$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	Atom	Occ.	x	y	z
6 h	ZnO	0.32545	0.52081	0.39	0.39	48.0	11.4	0.3	Zn1	1	0.33290	0.66680	0
	r-TiO <sub>2</sub>	0.45953	0.29578	0.03	- 0.008	27.4	49.2	1.9	O1	1	0.33364	0.66686	0.38224
									Ti1	1	0	0	0
									O1	0.98149	0.305301	0.30529	0
	a-TiO <sub>2</sub>	0.38066	0.95220	0.57	0.08	9.1	110.1	6.5	Ti1	0.99999	0	0	0
									O	0.99999	0	0	0.20663
Zn1									0.99999	0.12499	0.12500	0.12499	
18 h	ZnO	0.32449	0.52002	0.09	0.24	38.4	7.5	5	Zn1	0.99998	0.33329	0.66669	0
	r-TiO <sub>2</sub>	0.45802	0.29622	- 0.29	0.13	17.1	29.3	1	O1	1	0.33331	0.66668	0.38190
									Ti1	0.99999	0	0	0
									O1	0.99999	0.30531	0.30530	0
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0.84627	0.84627	0.02	0.02	44.5	9.7	3	Zn1	0.99690	0.12549	0.12477	0.12522
									Ti	0.49686	0.50004	0.50044	0.50021
Zn2									0.50784	0.50001	0.49950	0.49996	
O	1	0.26037	0.26035	0.26037									

site is occupied by Zn atoms, while the B-site is occupied by randomly arranged Zn and Ti ions. The A-site and B-site are usually occupied by larger and smaller cations, respectively. Furthermore, since Zn atom prefers the A-site, the surplus  $Ti^{4+}$  ions occupy octahedral sites leading to the creation of vacancies to compensate the charge. This might be favored by the MA process which introduces many types of structural defects in the crystal lattice.

The important increase of the  $Zn_2TiO_4$  volume fraction from 15.5% to 44.5% with the increase of the milling time from 6 to 18 h, respectively, can be linked to the disappearance of a-TiO<sub>2</sub>. This later confirms the fact that the formation of spinel  $Zn_2TiO_4$  might be favored by the presence of anatase due to the structural similarities between  $Zn_2TiO_4$  and a-TiO<sub>2</sub> [34]. According to the Rietveld refinement, one notes that the occupancy factors of Zn(2) and Ti at 16d positions after 6 h of milling change slightly. Depending on the milling conditions, different results can be obtained. Indeed, it has been reported that both normal and inverse spinel  $Zn_2TiO_4$  structures have been obtained by milling ZnO-a-TiO<sub>2</sub> (2:1 mol%) for 6 h in a high energy ball mill Fritsch P5 with a BPR of 35:1 and a rotation speed of 450 rpm [31].

The reduction of the particles size during the milling process, leads to an increase of the surface to the volume ratio and the lattice defects, involves a great amount of energy and rises the temperature inside the vials. Accordingly, the acceleration of the diffusion processes might governs the kinetics of solid state reactions leading to the formation of  $Zn_2TiO_4$  at lower temperature compared to conventional solid state reaction. Also, the enhancement of the mass transport mechanisms results in an effective cohesion between the powder particles which

favors the formation of  $Zn_2TiO_4$ . In the conventional solid state reaction, the interdiffusion of ZnO and TiO<sub>2</sub> leads to the formation of the metastable  $ZnTiO_3$  structure between 600 and 645 °C [35,36] which transforms into spinel  $Zn_2TiO_4$ , in the temperature range 925–950 °C according to the following reaction:



The crystallite size of  $Zn_2TiO_4$  remains nearly constant (~ 10 nm) as the milling process progresses. However, the crystallite size of the parent phases ZnO and r-TiO<sub>2</sub> decreases, respectively, from 11.4 to 7.5 nm and from 49 to 29 nm (Table 2) by increasing the milling duration from 6 h to 18 h. One also notes an insignificant variation in the atomic position. Likewise, the lattice parameter of  $Zn_2TiO_4$  decreases when the milling time increases. The relative deviation of the lattice parameter reaches as much as  $\Delta a = 0.31\%$  after 6 h and  $\Delta a = 0.02\%$  after 18 h. The variation of the lattice parameter might be related to the heavy plastic deformation, crystal defects and/or the excess/deficiency of Ti and Zn atoms. Also, one remarks a small reduction of Ti and Zn atoms occupancy in the cubic structure.

### 3.2. Phase formation in the sintered pellets

The XRD patterns of the sintered pellets (Fig. 7) exhibit a well crystallized samples having sharp diffraction peaks due to the recovery, strain relaxation, decrease of the crystalline defects and the increase of the crystallite size. Furthermore, the diffraction peaks of pellet 18 h are relatively reduced compared to those of pellet 6 h. According to the

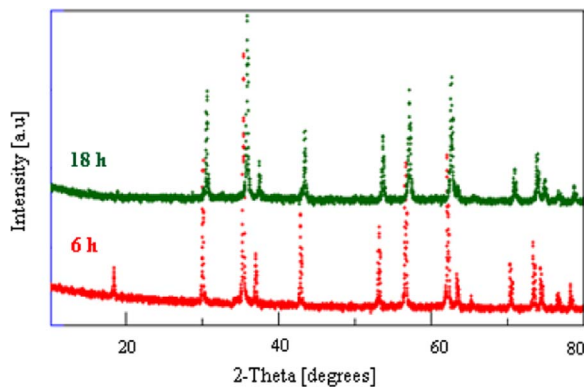


Fig. 7. XRD patterns of the sintered pellets at 1100 °C for 4 h.

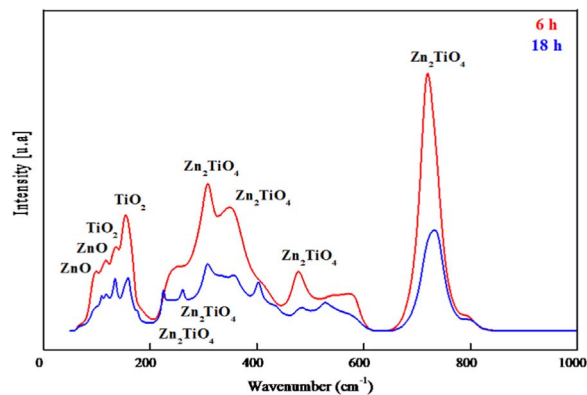


Fig. 9. Raman spectra of the sintered pellets.

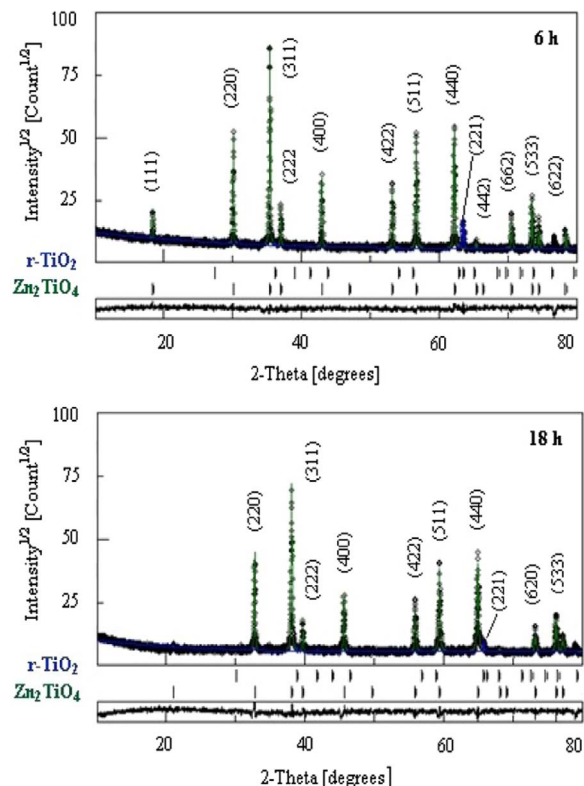


Fig. 8. Rietveld refinement of the XRD patterns of the sintered pellet 6 h (Sig = 1.11; Rwp = 13.05%; Rb = 9.64%; Rexp = 11.66%) and pellet 18 h (Sig = 1.38; Rwp = 18.79%; Rb = 14.81%; Rexp = 13.52%).

Table 3

Phases, lattice parameters (a, c), relative deviation ( $\Delta a$ ,  $\Delta c$ ), average crystallite size,  $\langle L \rangle$ , microstrains  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , relative proportion, occupancy and atomic positions (x, y, z) in the sintered pellets 6 h and 18 h.

Sample	Phases	a (nm) $\pm 10^{-4}$	c (nm) $\pm 10^{-4}$	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)	Volume fraction (%)	$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 3$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	Atom	Occ.	x	y	z	
Pellet 6 h	r-TiO <sub>2</sub>	0.46464	0.29623	1.14	0.14	3.4	101	0.7	Ti1	1	0	0	0	
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0.84648	0.84648	0.04	0.04	96.6	101	0.8	O1	0.95349	0.30611	0.30577	0	
Pellet 18 h	r-TiO <sub>2</sub>	0.46004	0.29315	0.14	- 0.89	2	102	0.1	Zn1	0.99999	0.12524	0.12549	0.12480	
									Ti	0.47027	0.49998	0.50003	0.50048	
									Zn2	0.51236	0.50045	0.50046	0.50047	
									O	1	0.25958	0.25923	0.25858	
									Ti	0.98118	0	0	0	
									O	0.99197	0.30559	0.30568	0	
									Zn1	0.96911	0.12503	0.12521	0.12506	
									Ti	0.47521	0.50050	0.49965	0.50049	
Zn2	0.45048	0.50045	0.50045	0.50045										
O	0.97785	0.26033	0.25983	0.26008										

Rietveld refinement of the XRD patterns (Fig. 8), the end product consists of a mixture of spinel Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> structure as a major phase in addition to a small amount of rutile TiO<sub>2</sub>. Indeed, the volume fraction of r-TiO<sub>2</sub> is about 3.5% and 2% for pellet 6 h and pellet 18 h, respectively. The sintering treatment favors the crystallite size growth up to ~ 100 nm in addition to the relaxation of microstrains that are induced into the crystal lattice by the annihilation of various structural defects (Table 3). It has been reported recently that the mixing of ZnO with different amounts of TiO<sub>2</sub> by conventional solid state reaction [37] leads to the formation of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, ZnTiO<sub>3</sub> in addition to ZnO. By changing the experimental conditions such as the initial composition, the sintering temperature and time, the preparation method, one expects different results concerning the phase constitution, structural and microstructural parameters, etc.

### 3.3. Spectroscopy analysis

Raman spectroscopy provides information on molecular vibrations and crystal structure. The Raman spectra of the sintered pellets (6 h and 18 h) exhibit nearly the same lines which are more or less resolved and less intense for pellet 18 h (Fig. 9). The broadening of the Raman lines can be ascribed to the nanocrystalline state of the samples. The small shift of the peaks can be attributed to the stresses that can be introduced during compaction, and the observed bands arise from specific molecular vibrations. Hence, the peaks locating at 229, 265, 310, 350, 479 and 722 cm<sup>-1</sup> can be ascribed to the spinel-structure Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, corresponding to the normal modes of representations F<sub>2g</sub><sup>1</sup>, F<sub>2g</sub><sup>2</sup>, E<sub>g</sub>, F<sub>2g</sub> and A<sub>1g</sub> of the space group O<sub>h</sub><sup>7</sup> [38,39]. The new peaks around 229 and 265 cm<sup>-1</sup> are observed only for pellet 18 h. The peaks situated at about 137 and 157 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the Raman active mode B<sub>1g</sub> representations of the rutile structure [40,41]. The spectra reveals also the presence of two small peaks at about 99 and 116 cm<sup>-1</sup> that can be

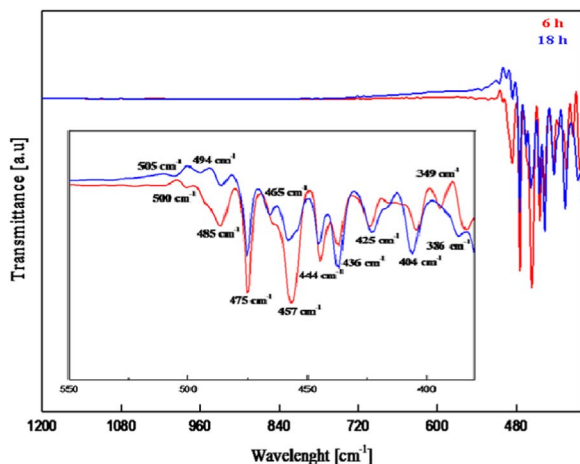


Fig. 10. FT-IR spectra of the sintered pellets.

assigned to the Raman active mode  $E_g$  representations of ZnO [42,43]. Since the measured intensity of a Raman species is directly proportional to its concentration, therefore the Raman spectra confirm the abundance of  $Zn_2TiO_4$  phase. The non-observation of ZnO in the XRD patterns can be explained by its very small relative fraction which cannot be detected by XRD and/or the overlapping of both ZnO and  $Zn_2TiO_4$  peaks.

The presence of different functional groups leads to different chemical properties of the compounds. Thus, because of its sensitivity to the presence of small crystalline phases, FT-IR analysis was performed to study the changes in the vibration properties during sintering treatment of the mechanically milled  $2ZnO-TiO_2$  powders. FT-IR spectra of pellets 6 h and 18 h are comparable (Fig. 10) with some differences related to the height and small shifts of some peaks. In addition, the bands in the absorption range  $350-550\text{ cm}^{-1}$  are dominant. The bands that are situated between  $400$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  can be related to Ti–O–Ti, O–Ti–O and Ti–O stretching vibrations owing to  $[TiO_6]$  octahedral and  $[ZnO_4]$  tetrahedral groups. The  $ZnO_4$  stretching vibration is located also at  $400-500\text{ cm}^{-1}$ . In the different phases of zinc titanates, vibration modes of  $[TiO_6]$ ,  $[ZnO_4]$  and  $[ZnO_6]$  groups

existed in all the forms, confirming the presence of spinel  $Zn_2TiO_4$  phase [44,45]. The peak at  $517\text{ cm}^{-1}$  contributes to adsorption vibration mode of rutile  $TiO_2$  [46], while the band at  $404\text{ cm}^{-1}$  might be attributed to zinc oxide phase [47]. The FT-IR results are in good agreement with the Raman ones.

#### 3.4. Morphology changes

SEM micrographs of the mechanically milled powders (Fig. 11) show different types of agglomerates with irregular and non-uniform shape having smaller and bigger particles in the milled powders for 6 h. Nonetheless, the milled powders for 18 h exhibit a narrow distribution of particles size. Due to the existence of different colors, the electron backscatter images confirm the multiphase character of the powders. The bright zone might be related to spinel  $Zn_2TiO_4$  structure. The effect of the milling time, particle size and shape distribution on the sintered pellets is obvious. Indeed, pellet 6 h shows a porous microstructure with heterogeneous distribution of particle size and irregular shape compared to pellet 18 h which is denser with relatively smaller grains (Fig. 11). The pellets morphology confirms the XRD, FT-IR and Raman results. The highly agglomeration might be related to the sintering time which insures a reduction of microstrains.

The surface morphology of the sintered pellets was investigated by means of atomic force microscopy as displayed in Fig. 12. The surface roughness is measured by the root mean square method (r.m.s) in  $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$  scan area. The overall surface aspect is non-homogenous, confirming the polycrystalline structure. As can be seen in the 2D image, pellet 6 h structure shows relatively large agglomerates with coarse particles compared to pellet 18 h. The sintered pellets present a hill-chains aspect made up of large grains reflecting the surface roughness which is about 290 and 160 nm for pellet 6 h and pellet 18 h, respectively.

Elemental composition was studied by EDX analysis (Table 4) in order to investigate the qualitative information in the milled powder and sintered pellets. The EDX analysis confirm the presence of zinc ( $\sim 49\%$ ), titanium ( $\sim 23\%$ ) and oxygen ( $\sim 27\%$ ). The molar ratio of Zn to Ti is about 2:1 which is in accordance with the ratio of the starting powders.

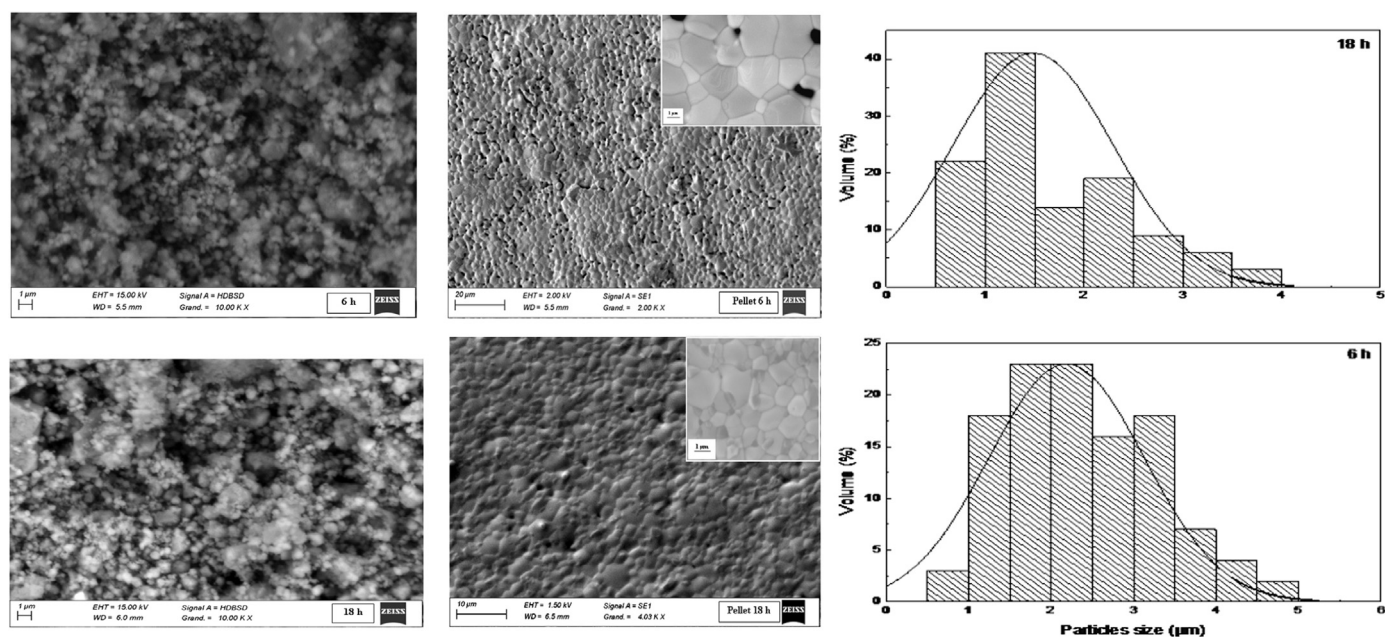


Fig. 11. SEM micrographs of the ball milled powders for 6 and 18 h and the corresponding particles size distributions of the sintered pellets.

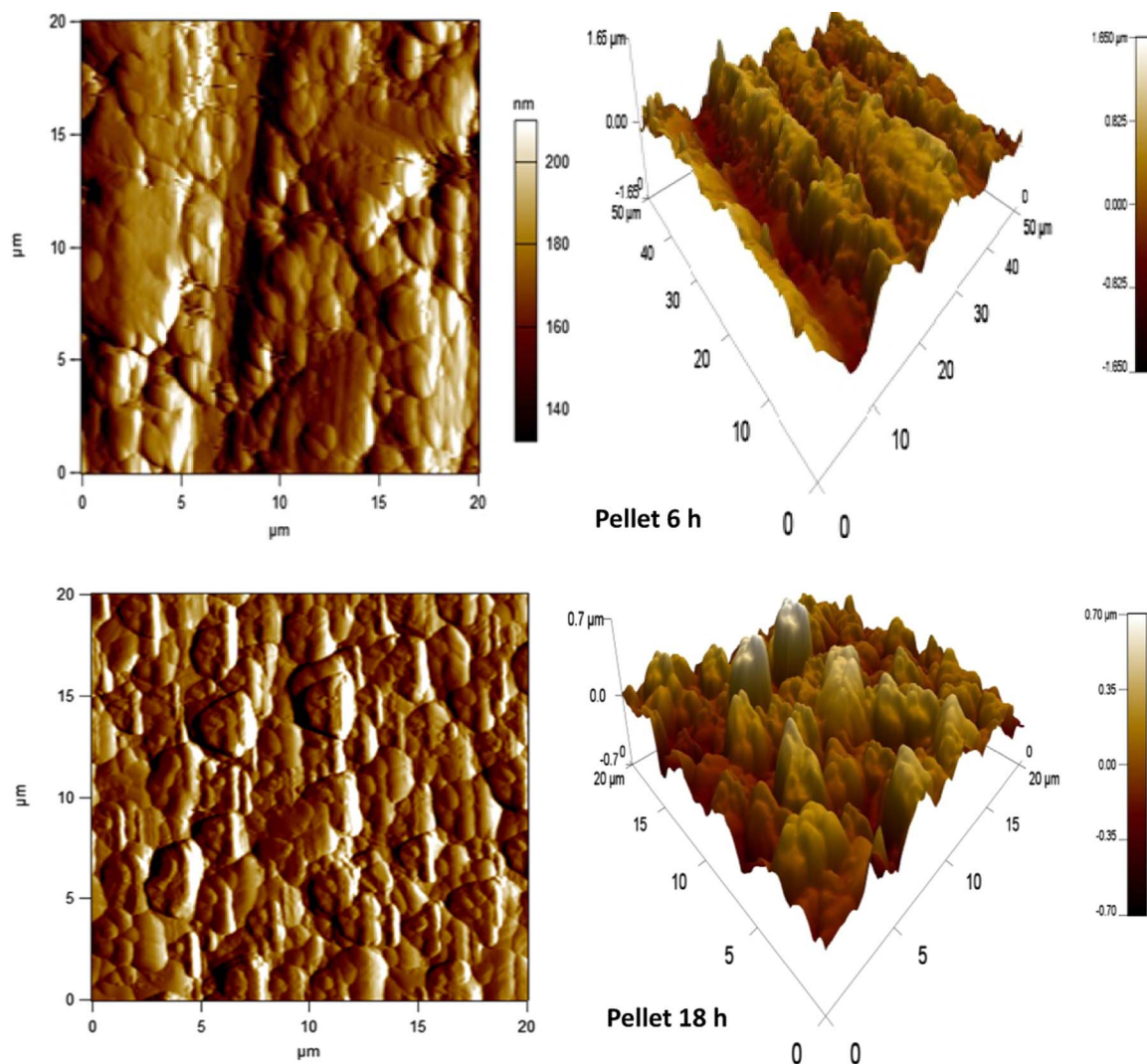


Fig. 12. Atomic force microscopy micrographs of the sintered pellets 6 h (a) and 18 h (b).

Table 4  
EDX analysis of the ball-milled powders and sintered pellets.

Chemical element	Ball milled powders		Sintered pellet	
	6 h	18 h	6 h	18 h
Oxygen	27.7	26.2	27.5	25.60
Titanium	23.3	22.2	23.0	26.0
Zinc	49.0	51.6	49.5	48.4

### 3.5. Optical properties

The optical properties of the sintered pellets were studied by UV–vis diffuse reflectance in the wavelength range 300–800 nm as presented in Fig. 13. Both samples exhibit high absorbance in the UV region. With increasing the wavelength towards the longer values, the absorbance decreases. Above 400 nm, the absorbance of pellet 18 h decreases slightly compared to that of pellet 6 h. The samples have the same absorbance at the wavelengths of 347 nm, 367 nm, 401.4 nm and 590.6 nm. A sharp decrease in absorbance is observed near the band edge at about 329 nm. For semiconductor oxides, the forbidden energy band gap ( $E_g$ ) plays an important role, since its value determines the range of wavelength used to illuminate the oxide. The band gap energy can be estimated from  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  plot by the extrapolation of the linear region of  $(\alpha h\nu)^2$  to zero, where  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$  are, respectively,

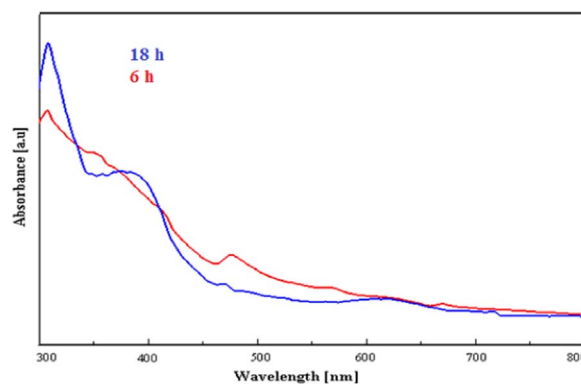


Fig. 13. UV-Vis diffuse absorbance spectra of the sintered pellets.

absorption coefficient, Planck constant and light frequency. The band gap energy ( $E_g$ ), absorption coefficient and photon energy ( $h\nu$ ) are allied by the following relationship:

$$(\alpha h\nu)^n = A(E_g - h\nu) \tag{2}$$

where  $A$  is a constant,  $n = 1/2$  for indirect gap and  $n = 2$  for direct gap. Extrapolation of the reflectance versus wavelength plots results in the succeeding evaluations of the band gap energy: 3.22 eV for pellet 6 h and 3.45 eV for pellet 18 h. The obtained value for pellet 6 h is lower

than that of zinc oxide ( $E_g \sim 3.3$  eV) and higher than those of anatase (3.21 eV) and rutile ( $E_g \sim 3.0$  eV). This confirms the fact that in solid solutions of two semiconductors the band gap energy ( $E_g$ ) of the solid solution changes gradually between the  $E_g$  values of both materials. For pellet 18 h, the band gap energy is relatively high than that of pellet 6 h. Depending on the experimental conditions, different values of the band gap energy of spinel  $Zn_2TiO_4$  structure in the range of 3.0–3.8 eV have been reported [9–11,38,48,49]. Hence, the difference of  $Zn_2TiO_4$  band gap might be due to different microstructures, grains size and crystalline structure of the sintered pellets.

#### 4. Conclusion

$2ZnO-TiO_2$  nanocomposites were prepared by solid state reaction from nanostructured powders obtained by MA process. A mixture of nanocrystalline  $Zn_2TiO_4$ , unmixed ZnO, anatase and rutile  $TiO_2$  is obtained after 6 h of milling. The increase of the  $Zn_2TiO_4$  volume fraction up to 44.5% after 18 h can be linked to the disappearance of anatase. After sintering, ZnO reacts with r- $TiO_2$  to form  $Zn_2TiO_4$  as major phase. FT-IR and Raman spectroscopy results confirm the presence of spinel  $Zn_2TiO_4$  and r- $TiO_2$  phases in the sintered pellets. The microstructure of pellet 18 h is fairly clean with homogeneous distribution of particle size compared to pellet 6 h which presents few pores. The AFM images of pellet 6 h exhibits relatively large agglomerates with coarse particles compared to pellet 18 h. The band gap energies were  $\sim 3.22$  and 3.45 eV for pellet 6 h and 18 h, respectively.  $2ZnO-TiO_2$  nanocomposites can be considered as good candidate for photocatalytic applications.

#### References

- N.K. Divya, T.P. Jaya, P.P. Pradyumnan, UV attenuation characteristics of titanium and tin doped ZnO ceramics, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2014) 445–447.
- P.K. Jain DK, A. Kumar, D. Kaur, Structural, optical and dielectric properties of  $ZnTiO_3$  ceramics, *Optoelectron. Adv. Mater.* 4 (2010) 299–304.
- R.S. Raveendra, P.A. Prashanth, B.M. Nagabhushana, Synthesis, characterization of combustion derived  $Zn_2TiO_4$  nanocrystals and its application to adsorption of azo dye, *Int. J. Adv. Sci. Tech. Res.* 5 (2015) 128–137.
- G.M. Zeer, E.G. Zelenkova, N.S. Nikolaeva, S.M. Zharkov, S.I. Pochekutov, O.N. Ledyeva, et al., Formation of phases and microstructure of ZnO and  $TiO_2$  based ceramic, *Glass Ceram.* 72 (2015) 242–245.
- T. Santhaveesuk, D. Wongrataphisan, N. Mangkorntong, S. Choopun,  $Zn_2TiO_4$  nanostructures prepared by thermal oxidation method, *Adv. Mater. Res.* 55–57 (2008) 641–644.
- S.C. Souza, I.M.G. Santos, M.R.S. Silva, M.R. Cássia-Santos, L.E.B. Soledade, A.G. Souza, et al., Influence of pH on iron doped  $Zn_2TiO_4$  pigments, *J. Therm. Anal. Calorim.* 79 (2005) 451–454.
- A.C. Chaves, S.J.G. Lima, R.C.M.U. Araújo, M.A.M.A. Maurera, E. Longo, P.S. Pizani, et al., Photoluminescence in disordered  $Zn_2TiO_4$ , *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 985–992.
- M. Dancila, G. Voicu, E. Vasile, Influence of added graphite on ZnO sorbents for gas desulfurization, *Rev. Chim.* 65 (2014) 1521–1524.
- E. García-Ramírez, M. Mondragón-Chaparro, O. Zelaya-Angel, Band gap coupling in photocatalytic activity in  $ZnO-TiO_2$  thin films, *Appl. Phys. A* 108 (2012) 291–297 (2012;108:291-7).
- J. Fenoll, I. Garrido, P. Hellín, P. Flores, N. Vela, S. Navarro, Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of zinc and titanium, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 298 (2015) 24–32 (2015;298:24-32).
- J.S. Jang, P.H. Borse, J.S. Lee, K.T. Lim, O.-S. Jung, E.D. Jeong, et al., Energy band structure and photocatalytic property of Fe-doped  $Zn_2TiO_4$  material, *Bull. Korean Chem. Soc.* 30 (2009) 3021–3024.
- H.T. Kim JDB, Y. Kim, Microstructure and microwave dielectric properties of modified zinc titanates, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 963–973.
- N. Obradovic, N. Labus, T. Sreckovic, S. Stevanovic, Reaction sintering of the  $2ZnO-TiO_2$  system, *Sci. Sinter.* 39 (2007) 127–132.
- X. Liu, Molten salt synthesis of  $ZnTiO_3$  powders with around 100 nm grain size crystalline morphology, *Mater. Lett.* 80 (2012) 69–71.
- C.-L. Wang, W.-S. Hwang, H.-L. Chu, C.-S. Hsi, H.-H. Ko, K.-M. Chang, et al., Phase formation of zinc titanate precursor prepared by a hydrothermal route at pH 5, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7407–7415.
- S. Roopas Kiran VRKM, V. Subramanian, Microwave assisted processing of  $Sm(Zn_{0.5}Ti_{0.5}O_3)$  and  $ZnO-TiO_2$  dielectric resonators. In: *Progress in Electromagnetics Research Symposium*, 2008, 570–575.
- J. Mrázek, L. Spanhel, Geneviève Chadeyron, V. Matějček, Evolution and  $Eu^{3+}$  doping of sol-gel derived ternary  $Zn_xTi_{1-x}O_2$  nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 2010 (2010) 2843–2852.
- C.-F. Shih, W.-M. Li, M.-M. Lin, C.-Y. Hsiao, K.-T. Hung, Low-temperature sintered  $Zn_2TiO_4/TiO_2$  with near-zero temperature coefficient of resonant frequency at microwave frequency, *J. Alloy. Compd.* 485 (2009) 408–412.
- C. Ye, S.S. Pan, X.M. Teng, H.T. Fan, G.H. Li, Preparation and optical properties of nanocrystalline thin films in the  $ZnO-TiO_2$  system, *Appl. Phys. A* 90 (2008) 375–378.
- S.F. Ba.R.A. Slepety, Compound formation and crystal structure the system  $ZnO-TiO_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 493–498.
- F.H. Dulin, D.E. Rase, Phase equilibria in the system  $ZnO-TiO_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960) 125–131.
- S.S. Cole, W.K. Nelson, The system zinc oxide-titanium dioxide. zinc orthotitanate and solid solutions with titanium dioxide, *J. Phys. Chem.* 42 (1938) 245–251.
- J. Vossen, Reaction of Titanium Dioxide with Zinc Oxide: Doctorate Dissertation, Rheinisch-Westfaellische Technische Hochschule, Aachen, Germany, 1958.
- R.L. Millard, R.C. Peterson, B.K. Hunter, Study of the cubic to tetragonal transition in  $Mg_2TiO_4$  and  $Zn_2TiO_4$  spinels by 170 MAS NMR and Rietveld refinement of X-ray diffraction data, *Am. Mineral.* 80 (1995) 885–896.
- S. Souilah, S. Alleg, M. Bououdina, J.J. Suñol, E.K. Hlil, Magnetic and structural properties of the nanostructured  $Cu_{50}Ni_{50}$  powders, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017) 1927–1935.
- A. Brahimi, S. Alleg, Z. Yamkane, H. Lassri, J.J. Suñol, E.K. Hlil, Effect of the Mn/Fer ratio on the microstructure and magnetic properties in the powder form  $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$  System, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30 (2017) 3045–3054.
- S. Alleg, S. Souilah, K. Dadda, J.J. Suñol, E.K. Hlil, H. Lassri, Investigation of the critical behavior and magnetocaloric properties in the nanocrystalline CuNi powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 44 (2017) 54–60.
- S. Azzaza, S. Alleg, J.-J. Suñol, Microstructure characterization and thermal stability of the ball milled iron powders, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 1037–1046.
- L. Dekhil, S. Alleg, M. Bououdina, J.J. Suñol, J.M. Grenèche, Phase transformations and magnetic properties of ball-milled Fe-6P-1.7C powders, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 519–526.
- S. Alleg, S. Kartout, M. Ibrir, S. Azzaza, N.E. Fenineche, J.J. Suñol, Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 550–557.
- S.K. Manik, P. Bose, S.K. Pradhan, Microstructure characterization and phase transformation kinetics of ball-milled prepared nanocrystalline  $Zn_2TiO_4$  by Rietveld method, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 837–847.
- L. Lutteroti MAUD, Version 2.50. <http://maudradiographema>.
- H.M. Rietveld, A profile refinement method for neutron and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65–71.
- U. Steinike BW, Formation and structure of Ti-Zn-oxides, *Cyst. Res. Technol.* 32 (1997) 187–193.
- T. Bernert, J. Ruiz-Fuertes, L. Bayarjargal, B. Winkler, Synthesis and high (pressure, temperature) stability of  $ZnTiO_3$  polymorphs studied by Raman spectroscopy, *Solid State Sci.* 43 (2015) 53–58.
- Z. Liu, D. Zhou, S. Gong, H. Li, Studies on a basic question of zinc titanates, *J. Alloy. Compd.* 475 (2009) 840–845.
- S. Ayed, H. Abdelkefi, H. Khemakhem, A. Matoussi, Solid state synthesis and structural characterization of zinc titanates, *J. Alloy. Compd.* 677 (2016) 185–189.
- L. Budigi, M.R. Nasina, K. Shaik, S. Maravadi, Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method, *J. Chem. Sci.* 127 (2015) 509–518.
- S. Sedpho, D. Wongrataphisan, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, S. Choopun, Preparation and characterization of zinc titanate nanostructures by oxidation reaction technique, *CMU J. Nat. Sci. Spec. Issue Nanotechnol.* 7 (2008) 99–104.
- D. Wongrataphisan, T. Santhaveesuk, S. Choopun, Raman scattering of internal dynamics in spinel  $Zn_2TiO_4$  nanostructures, *Integr. Ferroelectr.* 142 (2013) 37–43.
- P.S. Narayanan, Raman spectrum of rutile, 1950.
- B.A. Sava, T. Vişan, Raman and ftr studies of some sol-gel based glasses in the  $ZnO-TiO_2-SiO_2$  system, *UPB Sci. Bull. Ser. B* 69 (2007) 11–24.
- M. Ščepanovič, M. Grujič-Brojćin, Z. Dohčević-Mitrovič, K. Vojisavljevič, T. Srečković, Z.V. Popović, The Effects of nonstoichiometry on optical properties of oxide nanopowders, *Acta Phys. Pol.* 112 (2007) 1013–1018.
- J. Arin, S. Thongtem, A. Phuruangrat, T. Thongtem, Characterization of  $ZnO-TiO_2$  and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 3183–3195.
- Y.-H. Yu, M. Xia, Preparation and characterization of  $ZnTiO_3$  powders by sol-gel process, *Mater. Lett.* 77 (2012) 10–12.
- X. Guo, R. Zhang, L. Zhang, J. Yan, Preparation of solid superacid  $SO_4^{2-}/ZnO-TiO_2$  and its action on synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* (2013) 32.
- T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyenc, Preparation and characterization of  $ZnO-TiO_2$  films obtained by sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids* (2011).
- H. Pramod, C.R.C. Borse, K.T. Lim, T.E. Hong, E.D. Jeong, J.H. Yoon, S.M. Yu, H.G. Kim, Comparison of  $Zn_2TiO_4$  and rutile  $TiO_2$  photocatalysts for  $H_2$  production under UV and near-visible light irradiation, *J. Ceram. Process. Res.* 13 (2012) 42–46.
- S.A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, J. Márquez Marín, M. Gutiérrez-Villarreal, O. Zelaya-Angel, Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of  $ZnO+Zn_2TiO_4$  thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1454–1457.