

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Faculté des Sciences Exactes**

**Département de Physique**

N° d'ordre : .....

Série : .....

## **THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**PHYSIQUE**

**SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION : METALLURGIE**

**THEME :**

**Prédiction à partir des différentes phases cristallines des propriétés physiques et mécaniques des céramiques dentaires**

**Par :**

**BISKRI ZINE ELABIDINE**

**Soutenue le : 22 / 06 / 2017**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>Pr. BOUDINE Boubekour</b>	<b>Université Frères Mentouri Constantine 1</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>Pr. BOUCHEAR Merzoug</b>	<b>Université Frères Mentouri Constantine 1</b>
	<b>Pr. BOUDAREN Chaouki</b>	<b>Université Frères Mentouri Constantine 1</b>
	<b>Pr. HAMANA Djamel</b>	<b>Ecole Nationale Polytechnique Constantine</b>
	<b>Pr. CHALA Abdelouahed</b>	<b>Université Mohamed Khider Biskra</b>
	<b>Pr. ZAABAT Mourad</b>	<b>Université Laarbi Ben M'Hidi Oum El-Bouaghi</b>

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche « Sciences des Matériaux et Applications », Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Frères Mentouri Constantine 1, en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Magnétiques de l'Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès.*

*Mes sincères remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse, Monsieur **Merzoug BOUCHEAR**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour m'avoir confié ce travail. Je tiens à le remercier pour ses idées et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ces recherches.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Boubekur BOUDINE**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur **Chaouki BOUDAREN**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **Djamel HAMANA**, directeur de l'Ecole Nationale Polytechnique Constantine, qui m'a fait l'honneur d'être examinateur de ma thèse.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent aussi à Monsieur **Abdelouahed CHALA**, Professeur à l'Université Mohamed Khider Biskra, et à Monsieur **Mourad ZAABT**, Professeur à l'Université Oum El-Boughi, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Djamel RACHED, Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès et à Monsieur Habib RACHED, Maître de Conférences à l'Université Hassiba Ben Bouali Chlef, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant la réalisation de ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier tous mes chères amis du Département de Physique de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, ainsi que mes collègues du travail, pour leurs encouragement et leurs soutient morale.*

*Enfin, j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents et à toute ma famille qui ont fait de leurs mieux pour réaliser ce travail dans les meilleures conditions.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*À ma mère et mon père, que dieu les gardes et les protèges*

*À mon frère et mes sœurs qui mon toujours soutenu*

*À ma petite famille et ma grande famille*

*À mes beaux frères Abdeldjabbar, Lazher et Noureddine*

*Aux enfants de mes sœurs : Iheb, Khalil, Lina, Hadil, Zaki,  
Abderrahmane, Fadi, et à mon fils Soheib*

*À tous ceux qui me sont chers*

## Liste des figures

### Figures du Chapitre I

<b>Figure I.1.</b> Frittage des particules de céramiques.....	4
<b>Figure I.2.</b> Structure des céramiques : représentation d'une chaîne aluminosilicique.....	5
<b>Figure I.3.</b> Microphotographie en MEB d'une céramique .....	5
<b>Figure I.4.</b> Microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique feldspathique à haute teneur en leucite (Optec hsp) .....	10
<b>Figure I.5.</b> Microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique alumineuse à haute teneur en particules cristallines et verre infiltré.....	11
<b>Schéma 1.</b> Synoptique d'élaboration d'une vitrocéramique basse fusion .....	12
<b>Figure I.6.</b> Microphotographie en MEB d'un échantillon de vitrocéramique Empress 2 .....	13
<b>Schéma 2.</b> Corrélation entre la résistance à la flexion et la translucidité de différentes céramiques dentaires .....	14
<b>Figure I.7.</b> Résistance à la flexion de quelques céramiques dentaires .....	18
<b>Figure I.8.</b> Module d'élasticité (rigidité) de l'émail et de quelques céramiques : Vitadur® (céramique feldspathique conventionnelle), Optec hsp® (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Empress (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Dicor® (Vitrécéramique), Empress 2 (céramique à base de di-silicate de lithium) et InCeram® (céramique alumineuse) .....	19
<b>Figure I.9.</b> Ténacité de différentes céramiques d'infrastructure .....	19

### Figures du Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Lingotins IPS e.max Press.....	23
<b>Figure II.2.</b> Procédé de fabrication du système IPS e.max Press.....	24
<b>Figure II.3.</b> Microstructure de l'IPS e.max Press (en microscopie électronique à balayage) .....	24
<b>Figure II.4.</b> Représentation bidimensionnelle de la structure des cristaux de disilicate de lithium (à gauche) et les verres (à droite) .....	25
<b>Figure II.5.</b> Résistance à la flexion d'IPS e.max Press mesurée par différentes méthodes.....	26

**Figure II.6.** Ténacité de l'IPS e.max Press mesurée par différentes méthodes : (Indentation Strength IS (Indentation par application d'une force, ensuite essai de flexion 3 points, 4 points ou biaxiale) ; Indentation Fracture IF (Fissures d'indentation par application d'un pénétrateur) .....27

**Figure II.7.** Transmission de la lumière à travers différents matériaux dentaire ainsi de la dentine d'après Edelhoff.....28

**Figure II.8.** Microstructure d'IPS e.max Ceram (image SEM): cristaux de fluorapatite dans l'ordre du nanomètre.....29

**Figure II.9.** Microstructure de système In-Ceram spinelle.....31

### **Figures du Chapitre III**

**Figure. III.1.** Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),  $\theta$  angle de Bragg. 33

**Figure III.2.** Le schéma de l'interdépendance des équations de Kohn et Sham.....43

**Figure III.3.** Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham. ....45

**Figure III.4.** Comparaison entre la vraie fonction d'onde de valence (ligne continue) et la pseudo fonction d'onde (ligne discontinue) et le vrai potentiel et le pseudo-potentiel généré. ....47

### **Figures du Chapitre IV**

**Figure IV.1.** Spectre de DRX de l'échantillon IPS e.max Press à base de disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). .....55

**Figure IV.2.** Spectre de diffraction des RX de l'échantillon IPS e.max Ceram à base de fluoroapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....56

**Figure IV.3.** Spectre de diffraction des RX de l'échantillon In-Ceram Spinelle.....57

**Figure IV.4.** L'ajustement de l'équation d'état (EOS) pour le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en utilisant la LDA et GGA.....60

**Figure IV.5.** Calcul de structure de bandes du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin ..... 72

**Figure IV.6.** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....72

**Figure IV.7.** La variation de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ..... 76

<b><u>Figure IV.8.</u></b> La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon de la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	76
<b><u>Figure IV.9.</u></b> La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons de la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	79
<b><u>Figure IV.10.</u></b> La variation de la réflectivité optique $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons de la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	79
<b><u>Figure IV.11.</u></b> Maille optimisée (relaxée) du composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . .....	80
<b><u>Figure IV.12.</u></b> L'ajustement de l'équation d'état (EOS) pour le composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ en utilisant la GGA. ....	81
<b><u>Figure IV.13.</u></b> Structure de bandes du composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. ....	89
<b><u>Figure IV.14.</u></b> Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . ....	90
<b><u>Figure IV.15.</u></b> La variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....	93
<b><u>Figure IV.16.</u></b> La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon de la phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....	93
<b><u>Figure IV.17.</u></b> La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons de la phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....	95
<b><u>Figure IV.18.</u></b> La variation de la réflectivité optique $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons de la phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....	95
<b><u>Figure IV.19.</u></b> L'ajustement de l'équation d'état (EOS) pour le composé Spinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ en utilisant la LDA et GGA. ....	98
<b><u>Figure IV.20.</u></b> Structure de bandes du composé spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. ....	104
<b><u>Figure IV.21.</u></b> Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . ....	105
<b><u>Figure IV.22.</u></b> La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . ....	109
<b><u>Figure IV.23.</u></b> L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . ....	109

**Figure IV.24.** Spectre du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ..... 110

**Figure IV.25.** Spectre de réflectivité optique  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . ..... 110



## Liste des tableaux

<b><u>Tableau II.1.</u></b> Les valeurs et les méthodes de mesure de la figure II.5.....	26
<b><u>Tableau II.2.</u></b> Principales propriétés physiques et mécaniques de l'IPS e.max .....	27
<b><u>Tableau II.3.</u></b> Propriétés physico-chimiques de système IPS e.max Ceram .....	30
<b><u>Tableau IV.1.</u></b> Les positions atomiques avant et après l'optimisation de la structure orthorhombique de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	61
<b><u>Tableau IV.2.</u></b> Les propriétés structurales de l'état fondamental de disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales.....	61
<b><u>Tableau IV.3.</u></b> Calcul des énergies totales (en eV) et l'enthalpie de formation de la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (la conversion de (eV/atome) au (KJ.mol <sup>-1</sup> ) est $\approx 96.5 \times N$ , où N est le nombre d'atomes par unité de cellule ; rappelons que N égal à 36 pour $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).....	62
<b><u>Tableau IV.4.</u></b> Calcul des constantes élastiques $C_{ij}$ (en GPa) du composé $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	66
<b><u>Tableau IV.5.</u></b> Calcul des modules de cisaillement (G) et de Young (E) (en GPa), le coefficient de Poisson( $\nu$ ), le rapport B/G, dureté de Vickers (HV) (en GPa) et les facteurs d'anisotropie de cisaillement ( $A_1$ , $A_2$ et $A_3$ ) de la phase de disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques .....	70
<b><u>Tableau IV.6.</u></b> Calcul de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique $n(0)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en comparaison avec d'autres travaux.....	77
<b><u>Tableau IV.7.</u></b> Paramètres de maille à l'équilibre et module de compressibilité $B_0$ en comparaison avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques de la phase fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . .....	81
<b><u>Tableau IV.8.</u></b> Calcul des énergies totales (en eV) et l'enthalpie de formation de la phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ; la conversion de (eV/atome) au (KJ.mol <sup>-1</sup> ) est $\approx 96.5 \times N$ , où N égal à 42 pour $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . .....	82
<b><u>Tableau IV.9.</u></b> Les constantes élastiques $C_{ij}$ (en GPa) calculées pour le composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. ....	85

**Tableau IV.10.** Les propriétés mécaniques de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  calculées à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  en comparaison avec des données théoriques et expérimentales. ....87

**Tableau IV.11.** Calcul de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n(0)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie pour la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  en comparaison avec d'autres calculs. ....92

**Tableau IV.12.** Les propriétés structurales de l'état fondamental ( $a_0$  (en Å),  $u$ ,  $V(\text{Å}^3)$  et  $B_0$  (en GPa)) de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques. ....97

**Tableau IV.13.** Calcul de l'enthalpie de formation de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , en comparaison avec d'autres mesures expérimentales et théoriques (la conversion au  $\text{KJ.mol}^{-1}$  est  $\approx 96.5 \times N$ , où  $N=56$  atomes). ....99

**Tableau IV.14.** Calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa), modules d'élasticités ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) (en GPa), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le rapport  $B/G$ , dureté de Vickers ( $H_V$ ) (en GPa) et le facteur d'anisotropie ( $A$ ) de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , comparés aux données expérimentales et théoriques, ainsi qu'à ceux de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . ....102

**Tableau IV.15.** Calcul de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n(0)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie pour la phase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , en comparaison avec d'autres mesures expérimentales et théoriques. ....108

---

---

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### **Chapitre I. Généralités sur les céramiques dentaires**

I.1. Introduction .....	4
I.2. Définitions .....	4
I.3. Historique et fabrication des céramiques dentaires .....	6
I.4. Composition des céramiques dentaires .....	7
I.4.1. Composition minéralogique .....	7
I.4.2. Composition chimique .....	8
I.4.3. Composition physique .....	9
I.5. Classification des céramiques dentaires .....	9
I.5.1. Classification selon les constitutions chimiques .....	10
I.5.2. Classification selon le procédé de mise en forme .....	14
I.5.3. Classification selon la microstructure .....	15
I.6. Propriétés générales des céramiques dentaires .....	16
I.6.1. Propriétés physiques .....	16
I.6.2. Propriétés mécaniques .....	17
I.6.3. Propriétés chimiques .....	20

### **Chapitre II. Description des matériaux étudiés**

II.1. Vitrocéramique au disilicate de lithium (système IPS e.max Press) .....	21
II.1.1. Introduction .....	21
II.1.2. Système IPS e.max® .....	21
II.1.3. Système IPS e.max Press .....	22
II.1.3.1. Composition .....	23
II.1.3.2. Procédé de fabrication .....	23
II.1.3.3. Microstructure .....	24
II.1.3.4. Structure .....	24

II.1.3.5. Propriétés .....	25
II.2. Vitrocéramique à base de fluoroapatite (IPS e.max Ceram).....	29
II.2.1. Définitions .....	29
II.2.2. Composition.....	30
II.2.3. Propriétés .....	30
II.3. Céramique à base de spinelle (système In-Ceram Spinelle).....	30
II.3.1. Définitions .....	30
II.3.2. Procédé de fabrication.....	31
II.3.3. Propriétés du système.....	31

### **Chapitre III. Technique expérimentale et méthode numérique utilisés**

III.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	32
III.1.1. Introduction .....	32
III.1.2. Principe .....	32
III.1.3. Analyse qualitative des phases cristallines .....	33
III.2. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	34
III.2.1. Introduction .....	34
III.2.2. Equation de Schrödinger .....	34
III.2.3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	36
III.2.4. Approximation des électrons libre de Hartree-Fock.....	37
III.2.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....	39
III.2.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	40
III.2.5.2. Les équations de Kohn et Sham.....	41
III.2.5.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	43
III.2.5.3.a- L'approximation de la densité locale (LDA) .....	43
III.2.5.3.b- L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	44
III.2.5.4. La méthode du champ auto-cohérent (The self-consistent field « SCF ») .....	45
III.2.6. Méthodes de calcul .....	46
III.2.6.1. Méthode du pseudo-potentiel.....	46
III.2.6.2. Méthode des ondes planes .....	49
III.2.6.2.a- Théorème de Bloch .....	49

III.2.6.2.b- Echantillonnage de la zone de Brillouin .....	50
III.2.6.2.c- Développement d'une base d'ondes planes .....	51
III.2.6.3. Description du code de calcul .....	52

## **Chapitre IV. Résultats et discussions**

IV.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	54
IV.1.1. Caractérisation structurale de système IPS e.max Press.....	54
IV.1.2. Caractérisation structurale de système IPS e.max Ceram.....	55
IV.1.3. Caractérisation structurale de système In-Ceram Spinnelle .....	56
IV.2. Etude des propriétés physiques et mécaniques des phases cristallines .....	57
IV.2.1. Introduction .....	57
IV.2.2. Détail de calcul.....	58
IV.2.3. Propriétés de la phase de disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	59
IV.2.3.1. Propriétés structurales .....	59
VI.2.3.2. Propriétés élastiques .....	63
IV.2.3.3. Propriétés électroniques .....	71
IV.2.3.4. Propriétés optiques .....	73
VI.2.4. Propriétés de la phase fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....	80
VI.2.4.1. Propriétés structurales .....	80
IV.2.4.2. Propriétés élastiques.....	83
IV.2.4.3. Propriétés électroniques .....	88
IV.2.4.4. Propriétés optiques .....	91
IV.2.5. Propriétés de la phase spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	96
IV.2.5.1. Propriétés structurales .....	96
IV.2.5.2. Propriétés élastiques.....	99
IV.2.5.3. Propriétés électroniques .....	103
IV.2.5.4. Propriétés optiques .....	106
<b>Conclusion générale</b> .....	111
<b>Bibliographies</b> .....	115

# **Introduction générale**

### Introduction générale

La simulation numérique devenue aujourd'hui un outil indispensable pour la prédiction et la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux. Grâce à leur aptitude de traiter des problèmes qui ont souvent été difficiles à résoudre, et leur prédictibilité de nouvelles propriétés des matériaux et même de nouveaux matériaux confirmés plus tard par des mesures expérimentales, la simulation a pu remplacer l'expérimentation lorsque celle-ci devient très coûteuse ou même irréalisable dans les laboratoires. En effet, plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les différentes propriétés des matériaux. Parmi lesquelles, les méthodes ab-initio qui ont fait ses preuves en donnant des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Ces méthodes se fondent sur le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) proposée par Hohenberg et Kohn puis développée par Kohn et Sham. Cette théorie stipule que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système moléculaire, solide..., peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système à plusieurs particules (de l'ordre de  $10^{26}$ ) hautement corrélées, en se basant sur la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. C'est l'idée principale de cette théorie qui diffère aux autres méthodes traditionnelles fondant sur une fonction d'onde multiélectronique. L'utilisation de la densité comme fonction principale permettant de réduire les temps de calculs, car il s'agit de traiter une seule fonction de trois variables au lieu de  $3N$  variables comme c'est le cas pour les méthodes basées sur la fonction d'onde. Ainsi, cette théorie qui trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi est utilisée pour explorer les systèmes étendus (systèmes de très grandes tailles) hors de portée des autres méthodes. Les méthodes DFT devenues actuellement les moyens les plus efficaces et les plus utilisés dans la recherche des sciences des matériaux par voie numérique ; elles ont permis d'étudier une large gamme de matériaux en apportant de très bons résultats pour un temps de calcul très réduit. Parmi ces matériaux nous citons les métaux, les alliages, les polymères, les semi-conducteurs, les composites et les céramiques. Ces derniers occupent une position privilégiée dans le domaine d'odontologie dû à leurs qualités mécaniques et esthétiques ainsi que leurs biocompatibilités dans le milieu buccal.

L'utilisation du matériau céramique dans l'art dentaire remonte à 1774, lorsque le pharmacien Duchateau a essayé de remplacer sa prothèse en ivoire par une prothèse en porcelaine. Depuis lors, les matériaux céramiques désignant à la restauration dentaire ont connu un développement remarquable sur les plans : composition, structure, caractéristiques esthétiques et mécaniques. Dans le temps moderne et grâce à des progressions technologiques, des nouveaux systèmes apparus ayant des qualités très sophistiquées et qui peuvent être classés suivant leur composition chimique, leur

microstructure et leur technique d'élaboration. À titre d'exemple, on peut citer : les céramiques alumineuses (procédé In-Céram), les céramiques pressées ou vitrocéramiques qui comportent des matériaux de nature chimique différente (les systèmes IPS Empress, IPS Empress2 et IPS e.max), les céramiques à base de zircon ( $ZrO_2$ ) ou de spinelle ( $MgAl_2O_4$ ) (procédé In-Céram). La plupart de ces systèmes ont une structure biphasée : une phase vitreuse (matrice ou une phase infiltrée), et une phase cristalline constituée de fins cristaux appelés cristallites qui ont pour rôle la dispersion de la lumière incidente en donnant un aspect trouble à la phase vitreuse pour adapter la couleur du matériau à celle de la dent naturelle, garantir la stabilité du matériau à la cuisson, permet d'adapter le coefficient de dilatation thermique du matériau et conférer à ce dernier la dureté qui lui permettra de résister aux contraintes masticatoires et aux charges occlusales. Les cristaux de la phase cristalline ont ainsi un rôle sur le plan esthétique et aussi bien sur le plan de la résistance mécanique. Leur nature contrôle principalement les propriétés physiques et mécaniques de la restauration finale du matériau. Motivé par celle-ci, ce présent travail propose de vérifier le comportement physique et mécanique des céramiques dentaires à partir de leurs phases cristallines différemment structurées, en se basant sur une méthode ab-initio dite méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) implémentée dans le logiciel CASTEP, dans l'objectif de calculer ses propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques avec un minimum de coût. En effet, c'est un travail qui peut être considéré comme un premier pas dans l'étude ab-initio pour ce genre de matériaux.

L'objectif de notre étude est de mettre l'accent sur la possibilité de prévoir à partir des différentes phases cristallines les propriétés physiques et mécaniques des céramiques dentaires. Nous voulons déterminer les propriétés structurales, la stabilité de phases, les propriétés élastiques, électroniques et optiques des composants formant ces phases cristallines, afin d'améliorer notre compréhension du comportement macroscopique de ce type de matériaux. Dans le cadre de cette thèse, nous allons choisir certains types de matériaux, à savoir : le système IPS e.max Press, le système IPS e.max Céram et le système In-Céram spinelle, vu leurs applications énormes en odontologie restauratrice. Ainsi, on veut tester l'efficacité et le pouvoir prédictif de l'approche numérique utilisée en se basant sur les résultats obtenus en les comparant avec les mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

Le travail que nous présentons dans cette thèse se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre décrit des généralités sur les céramiques dentaires. Un aperçu est donné sur l'historique de ces matériaux, leurs fabrications, leurs compositions ainsi que ses différentes propriétés.



- Le deuxième chapitre se rapporte à une description de différents types de matériaux étudiés. Nous exposerons leurs caractéristiques physico-chimiques, les procédés de fabrication ainsi que leurs indications cliniques.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons en premier lieu la technique expérimentale avec laquelle les différentes phases ont été identifiées, puis en second lieu, nous discuterons de l'outil théorique par lequel ce travail a été effectué. Nous exposerons les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ; nous commencerons d'abord par exposer les approximations qui ont été faites par Born-Oppenheimer et ensuite par Hartree-Fock, et nous terminerons par décrire les théorèmes de Hohenberg et Kohn et l'approche de Kohn et Sham sur lesquelles repose le formalisme de la DFT. Nous présenterons aussi dans ce chapitre, la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) ainsi que le code de calcul CASTEP qui ont permis de simuler de façon simple et rapide les diverses propriétés des matériaux considérés.
- Le dernier chapitre de ce travail, sujet de deux publications est subdivisé en deux parties :
  - Une partie sera consacrée à la caractérisation structurale par diffraction des rayons X. Le but étant d'identifier les différentes phases présentes dans nos échantillons et d'extraire ses paramètres structuraux que nous utiliserons dans les calculs ab-initio.
  - La seconde partie sera dédiée à la présentation et l'interprétation de nos résultats théoriques concernant les propriétés structurales, la stabilité de phases, les propriétés élastiques, électronique et optiques des trois phases en question. Nous allons confronter nos prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'à ceux rapportés par des travaux théoriques utilisant les méthodes ab-initio. Une étude comparative entre les différentes phases sera présentée au cours de cette partie dans le but de vérifier et confirmer certaines constatations expérimentales.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale résumant nos principaux résultats.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les céramiques dentaires**

## Chapitre I. Généralités sur les céramiques dentaires

### I.1. Introduction

L'emploi des céramiques pour la réalisation de prothèses biomédicales est justifiée par le fait que les matériaux mis en œuvre sont soit neutres pour le corps humain (problème de rejet des prothèses) et conservent dans cet environnement particulièrement agressif leurs propriétés mécaniques et surtout, leurs propriétés tribologiques, soit présentent une composition voisine de celles des tissus osseux et donc jouent un rôle actif dans la fonction de réparation du corps humain [1]. L'utilisation de matériaux céramiques dans les restaurations dentaires a permis d'améliorer les qualités esthétiques en donnant un aspect très proche du naturel. Ces matériaux ne cessent de se développer depuis leur apparition dans le domaine de l'odontologie. Ils sont utilisés pour la confection de prothèses dentaires amovibles, pour l'émaillage d'armatures métalliques, pour la réalisation de prothèse fixées unitaires ou plurales, en pellicules pour des restaurations collées de types facettes et aussi comme pilier supra implantaire [2].

### I.2. Définitions

Le terme de céramique désigne une famille d'éléments solides non organiques et non métalliques (solides polyphasés) composés principalement d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ioniques ou covalentes. Elles sont mises sous forme d'agglomérat à partir d'une poudre de granulométrie adaptée. Puis une seconde étape consiste à densifier et consolider cet agglomérat par un traitement thermique appelé frittage (figure I.1) [3]. Il peut se réaliser avec ou sans application de pression externe grâce auquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie certaines de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale. Actuellement, on considère que le traitement de consolidation peut être aussi une cristallisation ou une prise hydraulique [3].

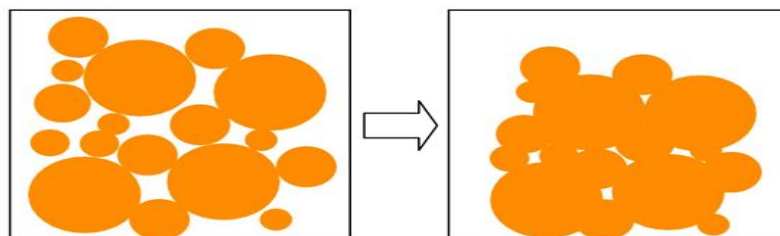
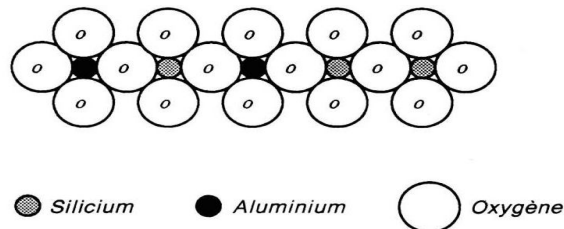


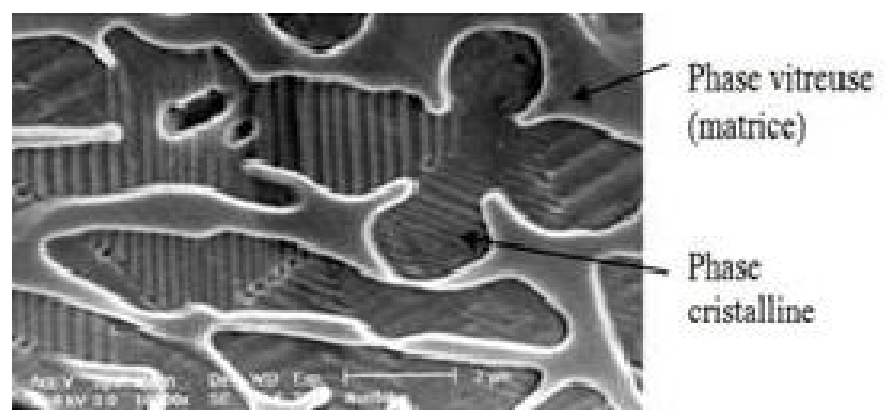
Figure I.1. Frittage des particules de céramiques.

Les céramiques sont généralement dures et fragiles, constituées d'éléments métalliques ou de métalloïdes liés entre eux par un élément non métallique le plus courant l'oxygène. Les atomes d'oxygène de diamètre plus important que les autres constituent une charpente sur laquelle viennent s'insérer les atomes métalliques ou les métalloïdes (figure I.2) [4].



**Figure I.2.** Structure des céramiques : représentation d'une chaîne aluminosilicique [5].

À la différence des verres, les céramiques, en tous cas dans les matériaux les plus anciens, sont constituée de deux phases distinctes : une phase vitreuse, la matrice désordonnée et une phase cristalline dispersée ordonnée (figure I.3) [6]. L'incorporation de cette phase cristalline dans la matrice vitreuse a permis une amélioration significative de la dureté et de la résistance des céramiques par rapport à celles des verres [6]. La nature de la phase cristalline présente dans la céramique conditionne principalement les propriétés physiques, mécaniques et optiques (réflexion lumineuse et couleur) de la restauration finale. Elle s'oppose notamment à la propagation des dislocations et les micros fractures de surface au sein du matériau [3].



**Figure I.3.** Microphotographie en MEB d'une céramique [6].

Les matériaux céramiques sont soumis à deux types de défauts, sources de leur fragilité: des défauts internes produits lors de l'élaboration (inclusion de porosités) et des défauts de surface liés aux

contraintes internes (due au changement de volume des deux phases vitreuse et cristalline lors du refroidissement) et aussi aux meulages lors de l'élaboration.

Ils sont classés suivant leur technique d'élaboration et la composition de leur phase cristalline [3].

En dentisterie, les céramiques sont essentiellement employées dans des applications prothétiques mais peuvent également être utilisées en implantologie, en orthodontie, en matériau de restauration esthétique comme dans le cas d'inlays, onlays ou facettes [3].

### **I.3. Historique et fabrication des céramiques dentaires**

L'histoire de la restauration dentaire remonte aussi loin que l'antiquité égyptienne. Des exemples de prothèses dentaires faites en fil d'or, os de bœuf ou de bois ont été trouvés lors de fouilles de sépultures inviolées. D'autres matériaux d'origine animale comme la défense d'éléphant, d'hippopotame, ou de phoque ont été aussi utilisés dans cette époque [7].

La technologie dentaire est restée pratiquement peu développée jusqu'à ce que le 18<sup>ème</sup> siècle, quand Alexis Duchateau et Nicholas Dubois de Chemant, ont fait avec succès les premières prothèses entièrement en porcelaine à l'usine de porcelaine Guerhard [8, 9]. En 1808, Fonzi ajoute à ces dents des crampons de platine [7]. En fait, il a fallu attendre 1838 pour obtenir une céramique dentaire ressemblant par sa teinte et sa translucidité à une dent naturelle. Cette céramique fut élaborée par Elias Wildman et a subi de multiples transformations pour aboutir aux céramiques modernes [10]. L'évolution de la céramique dentaire a continué jusqu'à la fin de 19<sup>ème</sup> siècle, lorsque le Dr Charles Land a déposé le brevet de la couronne « Jacket » entièrement porcelaine en 1889 [11]. Cette innovation a permis l'utilisation de la céramique pour la restauration des dents individuelles [12]. Malgré ses propriétés optiques et biologiques lui permettant d'être un matériau idéal pour la restauration dentaire, l'inconvénient majeur de la céramique porcelaine est sa fragilité mécanique qui a été considéré comme un obstacle à son utilité. Il a donc fallu renforcer ses propriétés mécaniques soit par renforcement de la céramique elle-même, soit en soutenant la céramique avec un support rigide suffisamment indéformable (procédés céramo-métallique) [13]. À la fin des années 1950, Abraham Weinstein a développé une couronne céramo-métallique pour réduire le risque de microfissures interne [14]. Cependant, l'ajout d'une couche opaque de métal a diminué l'esthétique de cette restauration. Une résurgence d'une restauration tout céramique est venue en 1965 par l'addition de la porcelaine alumineuse industrielle (plus de 50%) à la porcelaine feldspathic. Cette nouvelle version a été développée par McLean et Hughes [15]. Bien qu'elle ait deux fois plus résistante que la couronne « Jacket » traditionnelle, sa plus grande opacité a également un inconvénient majeur [16]. Un autre développement dans les années 1950 effectué par Stookey qui a développé la technique de la céramique de verre pour la société Corning Glass [7]. Le verre a été renforcé avec

diverses formes de mica. Ceci consiste à l'utilisation de la technique de moulage à la cire perdue, puis un traitement thermique de céramisation. Ce processus fournit une fine dispersion cristalline partout dans la phase vitreuse, permettant d'augmenter la résistance et la ténacité de la vitrocéramique. Ce matériau apparu il y a plus de 60 ans est à l'origine de nouveaux systèmes introduits par le laboratoire Ivoclar en 1991 puis en 1998, il s'agit de deux systèmes IPS Empress et IPS Empress 2 ; ce sont des vitrocéramiques pressées renforcées respectivement par des cristaux de leucite et de disilicate de lithium.

Récemment, l'apparition de CAD/CAM (Computer Assisted Design/ Computer Assisted Manufacturing) et la CFAO (Conception Fabrication Assistée par Ordinateur), ouvrent un nouveau champ d'exploitation qui est celui de la céramique livrée sous forme de blocs qui peuvent être usinés, et présentent des qualités mécaniques remarquables [10].

#### **I.4. Composition des céramiques dentaires**

Les céramiques dentaires sont des matériaux composés à 99 % d'oxydes mis en forme par frittage en phase liquide ou solide. Pour la plupart, ils ont une structure biphasée de verre chargé (une phase vitreuse et une phase cristalline) [3]. Le composant principal est le feldspath. Il représente une proportion massique de 80 à 98% du composé final. Le kaolin sert essentiellement de liant lors de la préparation des pâtes. La silice sous forme cristallisée (quartz) améliore la résistance mécanique du composé final [7].

##### **I.4.1. Composition minéralogique**

Les céramiques dentaires comprennent les mêmes éléments de base que les céramiques traditionnelles : feldspaths et quartz [17]. Pour les céramiques traditionnelles, il existe deux phases: des cristaux répartis au sein d'une phase vitreuse. Les principaux constituants des céramiques traditionnelles sont les suivants :

➤ **L'oxyde de silicium (ou silice)  $\text{SiO}_2$**

C'est le constituant majeur de la matrice vitreuse. Le quartz est un oxyde de silicium sous forme cristalline dispersée dans le verre. Ce sont les cristaux de quartz qui confèrent sa résistance au produit fini [18].

➤ **L'oxyde d'aluminium (ou alumine)  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

C'est le constituant mineur de la matrice vitreuse. Sa présence accroît les propriétés mécaniques de la céramique, en améliore l'indice de réfraction et diminue son hydrosolubilité.

Dans le cas des céramiques alumineuses, on retrouve l'alumine sous forme cristalline dispersée représentant alors 10 à 20% du poids du matériau. Les cristaux d'alumine sont alors un moyen d'augmenter la résistance mécanique et de diminuer la translucidité du verre [18].

➤ **Les feldspaths**

Ils représentent le constituant principal des céramiques conventionnelles. Ce sont des aluminosilicates qui peuvent être sodiques, potassiques ou calciques. Les feldspaths jouent un rôle de fondant et constituent la phase vitreuse [18]. Le feldspath potassique de formule chimique  $K(AlSi_3O_8)$  est le constituant idéal de la phase vitreuse, car il a une viscosité élevée dans un large domaine de température de fusion et se transforme partiellement en leucite à  $1150^\circ\text{C}$  contribuant ainsi à modifier le comportement dilatométrique de la céramique. Le feldspath sodique de formule  $Na(AlSi_3O_8)$  est un verre plus fluide à la température de fusion [18]. Ces composés ont comme rôle:

- d'abaisser la température de cuisson des céramiques.
- de servir de flux.
- d'influer sur la translucidité du produit fini.

➤ **Les oxydes modificateurs**

Ce sont les oxydes alcalins:  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $BaO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ; ils abaissent la température de fusion du verre, la tension superficielle et la viscosité de la céramique.

➤ **Les oxydes mineurs**

Ce sont:

- Les fondants qui permettent de diminuer la température de fusion de la céramique (Borate de sodium et oxyde de bore) ;
- Les opacifiants qui sont présents en quantité variable selon qu'il s'agisse d'une poudre type émail ou dentine (l'oxyde d'étain  $SnO_2$ , l'oxyde de titane  $TiO_2$ , l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ ) ;
- Les colorants, qui sont des oxydes de métaux de transition et sont soit incorporés à la phase cristalline par dispersion, soit incorporés au réseau de verre [18].

#### **I.4.2. Composition chimique**

La majorité des céramiques dentaires sont biphasées, elles sont divisées en une phase cristalline et une phase vitreuse. La composition chimique de la phase vitreuse et celle de la phase cristalline sont proches [19]. Elles se composent chimiquement de :

➤ **Les oxydes principaux**

- Oxyde de silicium  $SiO_2$  : 55 à 78 % (composant à la fois de la phase vitreuse et de la phase cristalline dispersée) ;
- Oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  : < 10 % (composant de la phase vitreuse essentiellement mais aussi parfois phase cristalline ; il provoque une diminution de la translucidité).

L'augmentation de la concentration en oxydes principaux s'accompagne d'une augmentation de la température de cuisson (frittage), de la tension superficielle, de la résistance mécanique et de la rétraction après frittage [6].

➤ **Oxydes alcalins modificateurs**

Oxydes de cations alcalins monovalents ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) : 10 à 17 % essentiellement modificateurs de la phase vitreuse, ils permettent d'abaisser la température de ramollissement, d'augmenter le coefficient de dilatation thermique en dessous de la température de transition vitreuse, et diminuer la température de solidification et la viscosité.

Les céramiques à fortes teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  (>11%) sont le siège d'une cristallisation à des températures voisines de 700 °C et 1200 °C en particulier de leucite ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SiO}_2$ ) [6].

➤ **Oxydes mineurs**

- Opacifiants ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Ils représentent 6 à 15%. On les trouve dans la phase cristalline ;
- Fondants ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) ,0à5%. Ils abaissent la température de cuisson ;
- Colorants (oxydes métalliques et terres rares) :  $\text{TiO}_2$  pour le jaune,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour le marron,  $\text{CoO}$  pour le bleu,  $\text{NiO}$  pour le gris,  $\text{V}_2\text{O}_5$  pour le jaune [6].

Nous notons que, la composition minéralogique et la composition chimique de la céramique sont proches : silice et alumine, auxquelles s'ajoutent les opacifiants et les fondants [18].

### **I.4.3. Composition physique**

Les poudres de céramique feldspathiques modernes contiennent des grains de diamètre de 4 à 10  $\mu\text{m}$ , pour 7 à 70  $\mu\text{m}$  dans les céramiques traditionnelles. Cet affinage du grain fut permis par cuisson sous vide ou sous atmosphère à gaz raréfié. Elle permet de diminuer la porosité de 4,5% à 0,1%.

La granulométrie varie avec la composition chimique ainsi qu'avec le procédé de mise en forme:

- les céramiques alumineuses possèdent une granulométrie différente avec des particules d'alumine entre 2,5 et 40  $\mu\text{m}$ .
- les céramiques feldspathiques renforcées présentent des cristaux de leucite mesurant 1 à 5  $\mu\text{m}$  dans le procédé Empress<sup>®</sup> et des cristaux de silicate de lithium de 0,5 à 4  $\mu\text{m}$  pour sa deuxième version [20].
- le système InCéram<sup>®</sup> contient des particules d'alumines de 0,5 à 3,5  $\mu\text{m}$ .

### **I.5. Classification des céramiques dentaires**

En 1995 Sadoun et Ferrarri ont proposé une classification basée sur trois éléments: la nature chimique (les constituants chimiques), les procédés de mise en forme et la microstructure [21, 22].

Ce sont ces trois facteurs qui vont conditionner les propriétés finales du matériau céramique au niveau optique, mécanique, et de la précision d'adaptation.



### I.5.1. Classification selon les constitutions chimiques

Les céramiques dentaires peuvent être classées en fonction de leur constituant principale. Il existe généralement quatre catégories :

#### a) Les céramiques feldspathiques

Ces céramiques sont traditionnellement utilisées pour l'émaillage des couronnes céramo-métalliques. On distingue deux catégories de céramiques feldspathiques :

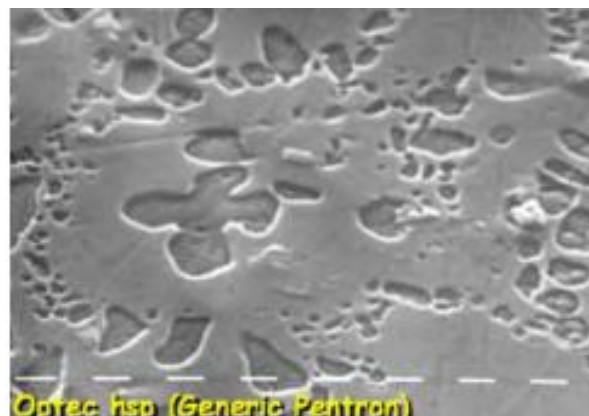
##### - Les céramiques feldspathiques traditionnelles

Leurs propriétés mécaniques limitées nécessitent qu'elles soient utilisées sur une infrastructure rigide tel un alliage métallique, dans le cas des couronnes céramo-métalliques, ou une chape alumine s'il s'agit d'une reconstitution céramo-céramique [23].

Elles sont mises en œuvre par la méthode de frittage.

##### - Les céramiques feldspathiques à haute teneur en leucite

L'infiltration par la leucite permet un renforcement mécanique du matériau mais modifie également le coefficient de dilatation thermique de la céramique qui n'est alors plus compatible avec le matériau de support métallique. Cette céramique sera donc utilisée dans des cas de prothèse tout céramique (figure I.4) [23].

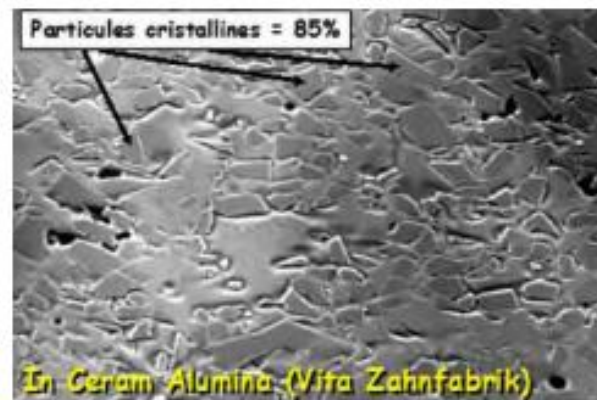


**Figure I.4.** Microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique feldspathique à haute teneur en leucite (Optec hsp) [6].

#### b) Les céramiques alumineuses

Ces céramiques comprennent une proportion importante d'alumine ( $Al_2O_3$ ) dont le rôle est d'augmenter les propriétés mécaniques du produit (figure I.5). Il existe, en fonction des concentrations massiques en alumine : la « Jacket » de MacLean 40% (1965), les procédés Cerestore<sup>®</sup> et All Ceram<sup>®</sup> 65% (1983), InCeram<sup>®</sup> 85% (1985), Procera<sup>®</sup> 99%. Ces produits sont des céramiques d'infrastructures, ont été développées pour se substituer aux armatures métalliques. Elles peuvent être moulées par injection ou cuites sur revêtement [2].

L'utilité de l'alumine provient d'une variété de ses propriétés. Il a une grande température de fusion (2054 °C), et est très stable chimiquement et non réactif [24]. A température ambiante, l'alumine présente une grande stabilité thermodynamique dite stabilité de phase.



**Figure I.5.** Microphotographie en MEB d'un échantillon de céramique alumineuse à haute teneur en particules cristallines et verre infiltré [6].

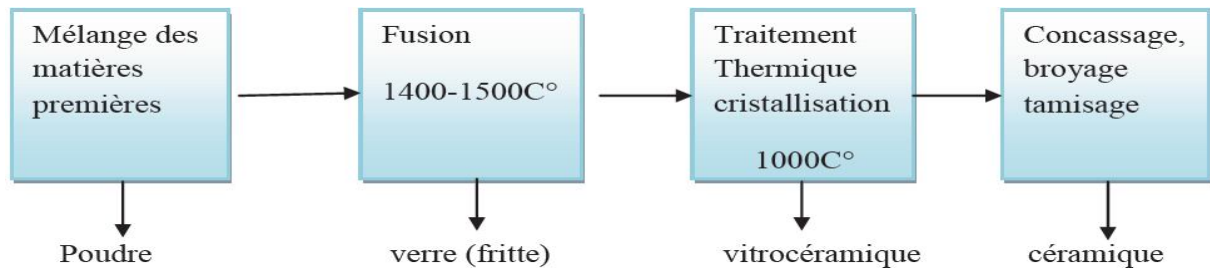
### c) Les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux polycristallins biphasiques, constitués d'une phase amorphe dans laquelle des particules cristallisées appelées cristallites sont dispersées. En comparaison aux verres et aux monocristaux, ce sont des matériaux modernes inventés en 1954 par le chercheur américain Stookey. Ce dernier travaillait sur des verres photosensibles à base de silicate de lithium contenant de faibles quantités de cuivre, d'or ou d'argent. En chauffant un de ces verres à 900°C, au lieu de 700°C habituellement, il observa non pas un verre ramolli, mais un matériau polycristallin et opaque : c'était la première vitrocéramique. Elle s'était formée par dévitrification du verre, les cristaux métalliques ayant servi de germes à cette cristallisation [25]. Depuis leur découverte, les vitrocéramiques ont été étudiées pour leurs propriétés mécaniques, thermomécaniques, puis à partir de 1975, pour leurs propriétés optiques [26].

Au début de leur découverte, seuls les matériaux dont plus de 50% du volume était cristallisé étaient appelés "vitrocéramiques". Mais aujourd'hui, tout matériau amorphe contenant des particules cristallisées est appelé vitrocéramique [25].

La première étape de fabrication consiste à mélanger l'ensemble des matières premières (schéma 1). Ce mélange de poudres d'oxydes, carbonates, va être transformé en verre fondu au cours du processus de fusion. Le verre fondu est ensuite trempé dans l'eau pour empêcher sa cristallisation. Le choc thermique ainsi créé permet d'obtenir de petits blocs inférieurs à 1cm et facilite le broyage ultérieur du verre [27].

Dans une dernière étape, un traitement thermique de cristallisation se réalise à une température appropriée permet de générer de fins cristaux dans le verre de base. On obtient alors un nouveau produit partiellement microcristallisé et partiellement vitreux, c'est ce que l'on appelle une vitrocéramique.



**Schéma 1** : Synoptique d'élaboration d'une vitrocéramique basse fusion [28].

Le passage d'un verre à une vitrocéramique parfaitement cristallisée, deux processus sont possibles : nucléation/croissance et la décomposition spinodale. Le premier mécanisme commence par la nucléation qui correspond à la formation des germes (nucleis) sur lesquels vont grossir des cristaux au cours de la croissance, donnant ainsi naissance à une nouvelle phase différente de celle du verre. Afin de ne pas induire de pertes optiques par diffusion, il faut contrôler la taille des cristaux en contrôlant les vitesses relatives de nucléation et de croissance. En ce qui concerne le deuxième processus, il consiste en une modification de la composition du verre jusqu'à obtenir une séparation en deux phases bien distinctes. Une des deux phases cristallise alors [29].

Il existe, en fonction de la nature chimique différents types des vitrocéramiques :

#### - Vitrocéramique renforcé à la leucite

Ce type de céramique feldspathique est renforcé par des cristaux de leucite à hauteur de 40 à 50% pour le système Empress<sup>®</sup>. Les cristaux de leucite augmentent la solidité et la résistance à la fracture de la matrice vitreuse feldspathique [30].

Cette céramique permet la création de prothèses très translucides sous forme de blocs monolithiques [30].

Les constituants essentiels des céramiques renforcées à la leucite sont: environ 50% de SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O; CaO.

#### - Vitrocéramique au disilicate de lithium

La composition et les proportions en pourcentage du volume sont: SiO<sub>2</sub> (57-80), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-5), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1-6), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0-11), K<sub>2</sub>O (0-13), Li<sub>2</sub>O (11-19), ZnO (0-8).

L'armature Empress2<sup>®</sup> est une vitrocéramique basée sur un système SiO<sub>2</sub>- Li<sub>2</sub>O avec un haut pourcentage de cristaux de disilicate de lithium Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (la teneur en ces cristaux est de 70 ± 5% en volume) et est composée d'une phase vitreuse et d'une phase cristalline, faite de cristaux allongés de di-silicate de lithium (figure I.6) [30].



**Figure I.6.** Microphotographie en MEB d'un échantillon de vitrocéramique Empress 2 [6].

#### d) Les matériaux en cours d'évolution

##### - La zircone

La zircone est le nom commun de l'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>). Les trois formes allotropiques de la zircone à pression atmosphérique sont : monoclinique « m » (à température ambiante jusqu'à 1170°C), tétragonale ou quadratique « t » (de 1170°C à 2370°C) et cubique « c » (de 2370°C à 2680°C température de fusion) [24].

À part la forme monoclinique qui est une structure stable, les différentes structures allotropiques de la zircone font d'elle un matériau instable, c'est pourquoi il est nécessaire de la stabiliser artificiellement [31].

La transformation de la structure tétragonale à la structure monoclinique est dite martensitique. Afin d'inhiber cette transformation et conserver les propriétés mécaniques de la zircone en phase tétragonale, l'addition des oxydes comme CaO, MgO, CeO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de stabiliser la zircone en phase tétragonale à température ambiante [30].

La céramique à base de la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en phase tétragonale (Y-TZP, Tétragonal Zirconia Polycrystal) possède une excellente résistance à la flexion variant de 900 à 1200 MPa, et haute ténacité (7 à 8 MPa. m<sup>1/2</sup>) [32].

Pour les applications dentaires, l'ajout de zircone (ZrO<sub>2</sub>) dans les céramiques améliore les propriétés mécaniques, par exemple : l'alumine renforcée par l'oxyde de Zirconium ZrO<sub>2</sub> (InCeram ZrO<sub>2</sub>-reinforced<sup>®</sup>, Vita) présente une résistance supérieure de 20% à celle de l'InCeram, mais l'esthétique obtenue est moyenne, car le matériau reste opaque [18].

- Le spinelle

C'est un oxyde mixte composé d'alumine et de magnésium  $MgAl_2O_4$ . Sa présence dans la céramique provoque une légère diminution de la résistance mécanique, mais permet de donner au matériau des propriétés optiques particulières tout en assurant une adaptation marginale et des qualités mécaniques caractéristiques des céramiques In-Ceram® [18, 33].

La translucidité et l'esthétique sont alors alliées à la résistance mécanique (c'est-à-dire, qu'il existe une corrélation entre la résistance mécanique à la flexion et la translucidité) selon les constituants chimiques des céramiques (schéma 2).

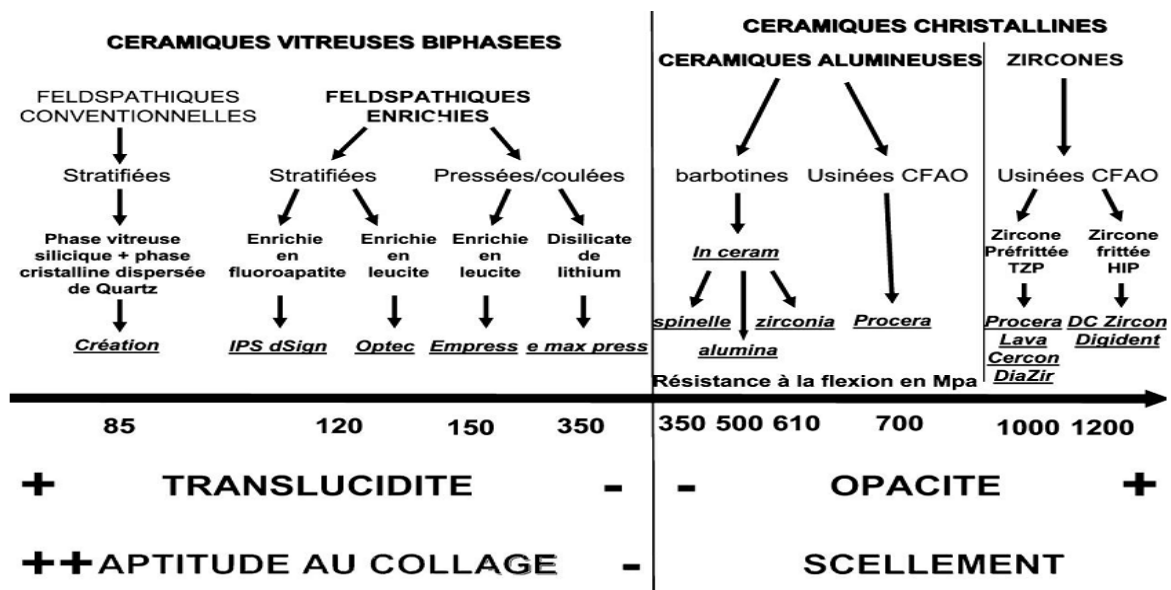


Schéma 2. Corrélation entre la résistance à la flexion et la translucidité de différentes céramiques dentaires [34].

I.5.2. Classification selon le procédé de mise en forme

Il existe actuellement quatre procédés de mise en forme des céramiques dentaires, et les différents types de céramiques ne peuvent pas tous être conçus par la même méthode, ceci étant dû aux propriétés de chacun d'entre eux [35] :

➤ La technique de la barbotine

Le montage de la céramique se fait couche par couche. La poudre est mélangée avec de l'eau et mise en forme pour la cuisson.

➤ La céramique coulée

La première étape consiste en la conception d'une forme de la reconstitution en cire qui sera mise en moufle pour procéder à la coulée de la céramique afin d'obtenir la pièce prothétique. La pièce

coulée est à l'état vitreux, ce qui nécessite un traitement thermique pour obtenir la céramisation conférant au matériau ses propriétés mécaniques [35].

➤ **La céramique pressée**

Une pièce en cire est conçue et mise en moufle, la coulée se fait dans un four particulier sous pression hydrostatique à partir de plots en vitrocéramique précéramisés de teinte adaptée [35].

➤ **Céramique Usinée**

Le système CEREC®, existant depuis 1986, utilisant un système d'empreinte optique permet d'éviter les étapes d'empreinte traditionnelle, de coulée, de réalisation des maquettes et de mise en revêtement. La restauration, inlay, onlay ou couronne, est fraisée dans un bloc de céramique préfabriqué, homogène et ne présentant pas de porosités [35].

### **I.5.3. Classification selon la microstructure**

On distingue deux types de céramiques selon le nombre de phases qu'elle renferme: elles sont dites homogènes (une seule phase) ou hétérogènes (deux phases).

✓ **Les céramiques homogènes (monophasées)**

La céramique homogène n'est constituée que d'une seule phase, soit vitreuse, soit cristalline. Les céramiques hydrothermales ne contiennent qu'une seule phase vitreuse sans phase cristalline (ou très faible). Cependant, dans certaines on peut ajouter des micro-cristaux de leucite (la céramique Duceragold®) ce qui en fait des céramiques hydrothermales biphasées [36].

Les céramiques polycristallines ne contiennent qu'une phase cristalline sans phase vitreuse (ou très faible). La microstructure est alors composée uniquement de grains d'alumine ou de zirconium cristallisés.

L'intérêt de ces céramiques est soit d'avoir un comportement optique excellent s'il n'existe qu'une phase vitreuse, soit d'avoir un comportement mécanique excellent s'il n'existe qu'une phase cristalline [36].

Les céramiques polycristallines ne peuvent être utilisées qu'en infrastructure tandis que, les céramiques hydrothermales et feldspathiques peuvent être utilisées en recouvrement d'infrastructure ou bien pour des facettes.

✓ **Les céramiques hétérogènes (biphasées)**

La céramique hétérogène est constituée de deux phases, vitreuse et cristalline. La présence du verre va donner la translucidité à la pièce prothétique, alors les cristaux vont s'opposer à la propagation des fissures présentes dans le verre. La qualité optique est alors proportionnelle à la quantité de phase vitreuse et la qualité mécanique est inversement proportionnelle à celle-ci. Suivant les propriétés, le matériau sera utilisé soit dans une infrastructure soit en recouvrement, selon la proportion de la phase vitreuse et cristalline et la solidité des cristaux présents [36].

Les vitrocéramiques possèdent une phase cristalline qui varie énormément d'une céramique à l'autre, du point de vue de la nature chimique des cristaux et de leur proportion par rapport à la phase vitreuse [36]. Elles peuvent être utilisées soit en armature soit en recouvrement cosmétique.

La céramique In Ceram Alumina<sup>®</sup> a essentiellement une composition cristalline, puisqu'elle renferme 85 % de cristaux d'alumine. Sa microstructure explique qu'elle soit plus résistante et plus opaque qu'une vitrocéramique [36].

## I.6. Propriétés générales des céramiques dentaires

Les céramiques présentent des propriétés physiques, chimiques et mécaniques permettant un remplacement total ou partiel de l'organe dentaire. Parmi leurs propriétés avantageuses, nous citons:

### I.6.1. Propriétés physiques

#### ➤ Propriétés thermiques

La structure des céramiques en fait des isolants thermiques ; elles ont une conductivité thermique de  $0,01^\circ\text{C}/\text{cm}^2$  [3]. Elles possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser  $2000^\circ\text{C}$  à cause de ses liaisons chimiques fortes. Leur coefficient de dilatation thermique est adaptable en fonction de leur utilisation en modifiant la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  du verre [3]. Il varie aussi en fonction de la constitution de la céramique. Par exemple, pour les céramiques à basse température de fusion utilisées pour les couronnes céramo-métalliques, la dilatation thermique est maximale:  $15,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . Celle-ci est liée à la présence de leucite dont la dilatation relative entre 0 et  $650^\circ\text{C}$  peut atteindre 15%. Ce coefficient de dilatation est compatible avec celui des alliages nickel-chrome sous-jacents qui est de  $16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . Concernant les céramiques pour couronne jacket, le coefficient de dilatation thermique est de  $8,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  alors que celui des céramiques alumineuses est de  $7,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  [18].

#### ➤ Propriétés électriques

Les céramiques sont des isolants électriques, car le déplacement des charges électriques ne pouvant se faire que par diffusion ionique [3].

#### ➤ Propriétés optiques

Les rendus optiques des céramiques dentaires vont de l'opaque au translucide selon la composition, la nature chimique, la taille, la quantité et l'indice de réfraction des charges cristallines, et des pigments repartis dans la phase vitreuse [22]. Les propriétés optiques sont caractérisées par la réflexion, l'indice de réfraction, la fluorescence et la couleur :

✓ **La réflexion** : il existe deux types de réflexion suivant l'état de surface: la réflexion spéculaire lorsque la surface d'un corps est plane (cas d'un miroir), et la réflexion diffuse lorsque la surface présente des reliefs (cas d'une dent naturelle).

✓ **Indice de réfraction** : si un rayon lumineux traverse un verre, sa vitesse de propagation est réduite ; si l'angle d'incidence est oblique, la trajectoire est modifiée selon la loi de la réfraction. Toute la lumière ne pénètre pas dans le verre qui possède un pouvoir réfléchissant. Dans un matériau dense, la vitesse de propagation dépend de la longueur d'onde et l'indice de réfraction du matériau ; c'est le phénomène de dispersion [25].

Dans le cas d'une céramique dentaire, une partie du faisceau va être réfléchi, et l'autre sera absorbée en fonction de sa longueur d'onde, des porosités et de la microstructure. La structure de la céramique présente plusieurs interfaces entre le verre et les cristaux d'indices de réfractifs différents. Les interactions sont donc multiples et complexes [3].

L'indice de réfraction tend à augmenter avec la densité de matière et le degré d'opacité dépend non seulement de l'indice de réfraction relatif des phases, mais aussi d'autres facteurs tels que, la taille des particules dispersées dans le verre et le degré de distribution de taille [37].

✓ **La fluorescence** : c'est l'aptitude d'un corps à absorber des photons de longueur d'onde en dehors du visible (de grande énergie) et les transformés en radiations visibles d'énergie moindre.

✓ **La couleur** : une caractéristique optique importante qui permet aux céramiques d'être employées en odontologie. La couleur observée de la dent peut être le résultat de l'absorption des proches longueurs d'onde des radiations à l'intérieur de la région visible. Elle peut également être due à la nonstoichiométrie dans la structure.

### I.6.2. Propriétés mécaniques

Les céramiques dentaires sont plus résistantes en compression qu'en traction et flexion. La caractéristique mécanique principale est la rupture dite fragile, c'est-à-dire sans déformation plastique en raison des liaisons covalentes qui ne permettent pas de distorsions par glissement. Depuis la théorie de Griffith en 1920 [38], nous savons que la fracture d'une céramique se fait généralement par propagation d'une fissure à partir d'un défaut initial [39].

#### ➤ Résistance à la rupture

Les matériaux céramiques sont fragiles, c'est-à-dire leur rupture s'effectue sans déformation plastique au cours d'un essai de traction. Ce sont en fait des matériaux durs qui se rompent brutalement lorsque se propage une fissure initiée au niveau d'un défaut de structure. La résistance à la rupture sera donc dépendante au nombre de défauts structuraux existant dans le matériau (fissures, pores, etc...), et en particulier au niveau de sa surface.

#### ➤ Résistance à la compression

Les céramiques dentaires possèdent une importante résistance à la compression, elle est égale ou supérieure à celle de l'émail : 350 à 500 MPa, jusqu'à 1000 MPa pour les céramiques alumineuses [3].



### ➤ Résistance à la traction

Les céramiques sont très peu résistantes à la traction, elle est de l'ordre 25 MPa pour les céramiques feldspathiques alors qu'elle est de 105 MPa pour la dentine [40, 41]. Ceci est lié à la nature chimique minérale des céramiques qui se caractérisent par des liaisons chimiques fortes de type ionique ou covalente leur conférant une forte cohésion interne et donc une grande fragilité.

### ➤ Résistance à la flexion

La résistance aux contraintes de flexion est relativement faible par rapport aux autres valeurs de résistance que présentent les matériaux céramiques [30]. La faible résistance à la flexion tient au fait que les liaisons ioniques entre les atomes empêchent tout mouvement au sein de la structure, provoquant ainsi une rupture brutale sans déformation plastique. Cependant, on peut constater d'après la figure I.7, qu'il y a une augmentation constante de la résistance à la flexion qui correspond à la chronologie d'apparition de nouvelles céramiques dentaires [6].

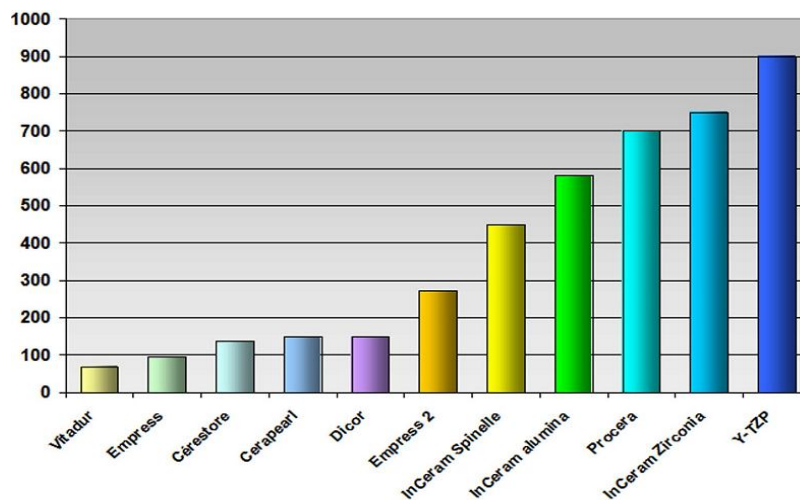


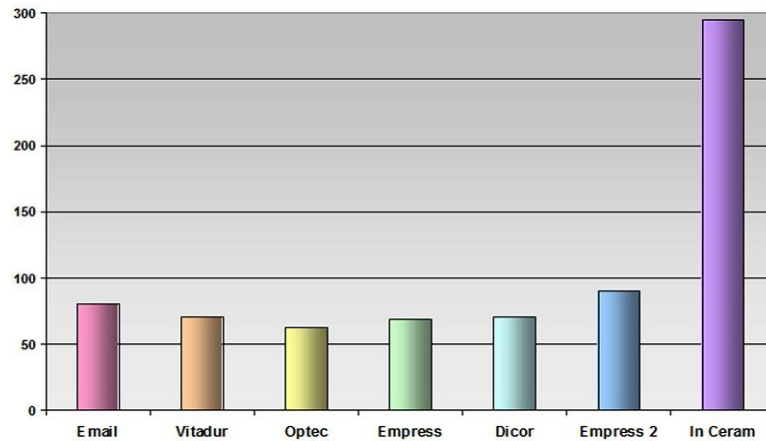
Figure I.7. Résistance à la flexion de quelques céramiques dentaires [6].

### ➤ Module d'élasticité (rigidité)

Il exprime le rapport entre la contrainte appliquée au matériau et sa déformation ; plus ce rapport est élevé, plus le matériau est résistant à la déformation.

Les céramiques se caractérisent par leur fragilité c'est-à-dire qu'elles vont se fracturer sous les contraintes avec une déformation à la rupture très faible. Elles ne peuvent pas s'adapter à une déformation de plus de quelques micromètres. Contrairement aux métaux qui ont un large domaine de plasticité, les céramiques fracturent brutalement. Quand une contrainte est appliquée sur un échantillon de céramique, la déformation est de type linéaire, sans aucune déformation plastique, jusqu'à ce que la contrainte de rupture soit atteinte. Ainsi, les céramiques ont un module de Young plus élevé que celui des métaux [36, 42].

Le module d'élasticité des premières céramiques dentaires telles que les céramiques conventionnelles et les céramiques cosmétiques est légèrement inférieur à celui de l'émail humain (entre 60 et 70 GPa, contre 70 à 90 GPa pour l'émail humain), alors que celui des céramiques d'infrastructure (céramique alumineuse) est quatre fois plus élevé (figure I.8).

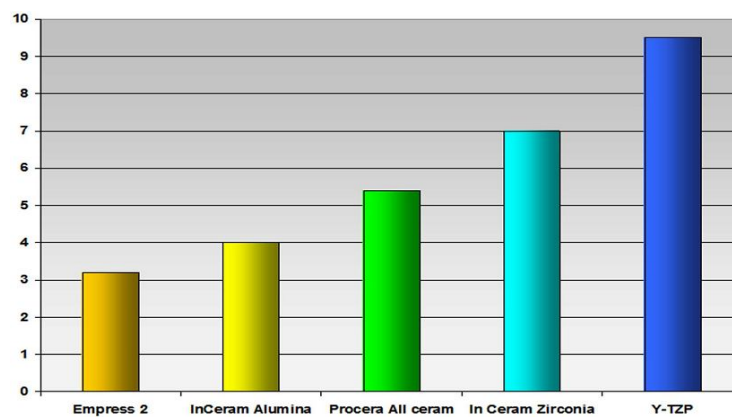


**Figure I.8.** Module d'élasticité (rigidité) de l'émail et de quelques céramiques : Vitadur<sup>®</sup> (céramique feldspathique conventionnelle), Optec hsp<sup>®</sup> (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Empress (céramique feldspathique à haute teneur en leucite), Dicor<sup>®</sup> (Vitrocéramique), Empress 2 (céramique à base de di-silicate de lithium) et InCeram<sup>®</sup> (céramique alumineuse) [6].

### ➤ Ténacité

La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la progression d'une fissure pré-existante, c'est une propriété intrinsèque du matériau. Elle est mesurée par le coefficient d'intensité de contraintes noté  $K_{Ic}$  (exprimé en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Plus ce coefficient est élevé, plus la taille de la fissure critique engendrant une rupture totale est élevée [36].

La ténacité des produits céramiques utilisés pour la restauration dentaire est de 0,7 à 10  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . La zircone est considérée actuellement le matériau céramique le plus tenace (figure I.9), c'est pourquoi qu'il est servait dans les restaurations plurales, y compris pour les longues portées et les ancrages implantaires [36].



**Figure I.9.** Ténacité de différentes céramiques d'infrastructure [6].

**➤ Dureté Vickers**

La dureté est la capacité d'un matériau à résister à la pénétration d'un indenteur. Elle est notée  $H_V$  et s'exprime en  $N/mm^2$  ou en MPa.

Les céramiques dentaires ont une dureté Vickers légèrement supérieure à celle de l'email : 380 à 460 VHN contre 340 VHN. Elle est plus ou moins grande selon la nature chimique de la céramique.

**I.6.3. Propriétés chimiques****➤ La biocompatibilité**

La biocompatibilité est une caractéristique importante de toutes les céramiques. En effet, elles sont dites bio-inertes chimiquement, biologiquement, électriquement et thermiquement. Leur structure chimique leur confère une grande stabilité, supérieure à celle des métaux et des résines, et ne présentent pas de dégradation par corrosion dans le milieu buccal. Elle ne provoque aucune allergie [43].

**➤ La solubilité chimique**

La solubilité chimique est une mesure de la capacité d'une céramique à résister à l'attaque chimique d'un milieu liquide simulant l'agressivité du milieu buccal. Elle est exprimée en  $\mu g/cm^2$  et représente une perte de masse du matériau pendant un temps donné. Conformément aux normes internationales ISO 6872 et ISO 9693, la solubilité chimique ne doit pas dépasser  $100 \mu g/cm^2$ . Les céramiques dentaires et en particulier les vitrocéramiques ont une grande stabilité chimique car leur solubilité est généralement inférieure à  $20 \mu g/cm^2$ .

# **Chapitre II**

## **Description des matériaux étudiés**

## Chapitre II. Description des matériaux étudiés

### II.1. Vitrocéramique au disilicate de lithium (système IPS e.max Press)

#### II.1.1. Introduction

Le système IPS Empress<sup>®</sup> apparu depuis plus de 25 ans, est l'un des premiers procédés de céramique pressée présenté par la firme Ivoclar. Connue pour ses propriétés optiques et de translucidités excellentes, cette vitrocéramique de type feldspathique renforcée par des cristaux de leucite était aussi dotée d'une faible résistance mécanique, de l'ordre de 117MPa [44-46]. Afin de remédier ce problème, Ivoclar développa par la suite un autre produit à base de disilicate de lithium (70% en volume de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), aux capacités mécaniques renforcées, avec une résistance à la flexion d'environ 350 MPa (trois fois plus que la première version), il s'agit de la vitrocéramique Empress 2<sup>®</sup> [46,47]. Plus récemment, une nouvelle évolution de l'Empress 2<sup>®</sup> a été proposée : Empress<sup>®</sup> Emax [48,49], pour élargir encore son champ d'application clinique. Dans le cadre de notre travail, l'étude portera plus particulièrement sur ce système.

#### II.1.2. Système IPS e.max<sup>®</sup>

Le système IPS e.max<sup>®</sup> est un système tout céramique innovant qui réunit des matériaux en vitrocéramique au disilicate de lithium ( $\text{LS}_2$ ) et en oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ). Il convient aussi bien à la technologie de pressée qu'à la technologie CFAO (la conception et fabrication assistée par ordinateur). De plus, une vitrocéramique à base de nano-fluoroapatite polyvalente (IPS e.max Ceram) permet la stratification de tous les composants du système IPS e.max [50].

Le système IPS e.max se distingue par un matériau exceptionnel: la vitrocéramique au disilicate de lithium ( $\text{LS}_2$ ) brevetée (IPS e.max Press et IPS e.max CAD (Computer Aided Design ou la conception assistée par ordinateur)) [50]. Cette céramique innovante est idéale pour la réalisation de couronnes unitaires monolithiques, elle vous permet d'obtenir des résultats hautement esthétiques et présente une résistance 2 à 3 fois supérieure à celle des autres vitrocéramiques. Associée à une armature en zircone, elle peut également être utilisée pour la fabrication de bridges dans le secteur postérieur [51].

Cette vitrocéramique se distingue de tous les autres systèmes de céramique grâce à quatre propriétés en particulier [50]:

- **Un indice de réfraction optique adapté** : l'indice de réfraction optique des cristaux de disilicate de lithium est adapté à la matrice de verre.
- **Une résistance élevée sans aucune perte de translucidité**: la vitrocéramique au disilicate de lithium présente une résistance à la flexion de 360 à 400 MPa (selon ISO 6872) [50].

• **Un coefficient de dilatation thermique (CDT) adapté** : la vitrocéramique au disilicate de lithium possède un CDT de  $10,2 \times 10^{-6}/K$ , qui est très proche de celui de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ). Il est donc possible d'utiliser la vitrocéramique IPS e.max-Ceram pour réaliser tous les recouvrements, aussi bien sur la vitrocéramique IPS e.max-LS<sub>2</sub> que sur IPS e.max-ZrO<sub>2</sub>[50].

• **Une technologie de traitement innovante** : la vitrocéramique au disilicate de lithium (LS<sub>2</sub>) convient à toutes les restaurations unitaires réalisées par CFAO [50].

Depuis ses débuts, le système IPS e.max a été suivi par la communauté scientifique et de nombreux experts de renom qui ont contribué à alimenter une excellente base de données sur ces matériaux. C'est le système le plus utilisé et le plus demandé du marché, et les 35 millions de restaurations déjà réalisées témoignent le succès et la fiabilité de ce produit [52].

Selon les indications les systèmes IPS e.max sont mises en œuvre par usinage, méthode pressée, méthode surpressée, ou par stratification [53]. Dans cette catégorie de céramiques on trouve ces deux matériaux : le système IPS e.max Press et le système IPS e.max CAD. Ces deux derniers ayant les mêmes caractéristiques et présentent la même phase cristalline (à base de disilicate de lithium), pour cela nous nous intéressons seulement au système IPS e.max Press.

### II.1.3. Système IPS e.max Press

Le système IPS e.max Press est un lingotin vitrocéramique biocompatible à base de cristaux de disilicate de lithium conçu pour la technologie de mise en œuvre par pressée. Elle est utilisée pour la fabrication de couronnes ultra résistantes ou de bridges antérieurs de courte portée pouvant aller jusqu'à la deuxième prémolaire [53].

Les lingotins IPS e.max Press présentent la plus forte résistance aujourd'hui dans le domaine de la pressée (résistance à la flexion de 400 Mpa). Leurs processus de fabrication permet l'obtention d'une parfaite homogénéité et de différents degrés d'opacité et de translucidité (Haute translucidité HT, basse translucidité LT, moyenne opacité MO, haute opacité HO) (figure II.1) [54].

À la différence des systèmes IPS Empress, les lingotins IPS e.max Press présentent un diamètre supérieur autorisant la fabrication d'un nombre plus important de restaurations. Ceci améliore le rapport qualité/prix et l'efficacité du produit [54].

Ce système est disponible en différents degrés d'opacités et de transparences, ce qui lui permet de s'adapter aux différentes indications cliniques: transparence élevée (inlays, onlays, facettes), faible transparence (couronnes, facettes), opacité moyenne (infrastructures pour dents légèrement décolorées), opacité élevée (infrastructures pour préparations dentaires très décolorées). On peut l'utiliser donc pour des couronnes unitaires personnalisées, et aussi comme matériau d'infrastructure sur lequel sera ensuite montée la céramique cosmétique. Enfin, l'IPS e.max Press est une céramique de choix pour toutes restaurations esthétiques du secteur antérieur [53].



Figure II.1. Lingotins IPS e.max Press [54].

### II.1.3.1. Composition

IPS e.max Press se compose essentiellement des éléments suivants (les proportions en pourcentage massique) [55]:  $\text{SiO}_2$ : 57-80% ;  $\text{Li}_2\text{O}$ : 11-19% ;  $\text{K}_2\text{O}$ : 0-13% ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0-11% ;  $\text{ZrO}_2$ : 0-8% ;  $\text{ZnO}$ : 0-8% ; Autres oxydes: 0-10% ; oxydes colorants: 0-8%.

### II.1.3.2. Procédé de fabrication

Les vitrocéramiques sont classées en fonction de leurs compositions chimiques et / ou leurs applications. Le système IPS e.max à base de disilicate de lithium est composé de quartz (la silice), de l'oxyde de lithium, l'oxyde de phosphore, l'alumine, l'oxyde de potassium, et d'autres composants. Ces poudres sont combinées et fondues à une température située entre 1200°C et 1600°C [56] pour produire un verre fondue. Une fois que la viscosité adéquate est obtenue (similaire à celle du miel), le verre fondu est coulé dans un moule en acier, ou éventuellement, refroidies à la température de cristallisation. Les lingots ou blocs de verre sont ensuite traités en utilisant les techniques de pressage à chaud à la cire perdue (IPS e.max Press) ou procédures d'usinage (IPS e.max CAD) [57].

Concernant le système IPS e.max Press, les lingots de verre obtenus ont subis un traitement thermique de cristallisation au cours d'un cycle thermique en une ou deux étapes (l'étape de nucléation et l'étape de croissance cristalline (cristallisation)) dans l'intervalle de température d'environ 400°C à environ 1100°C [56] (figure II.2). Ces lingots sont ensuite pressés à environ 920°C pendant 5 à 15 minutes [57]. Enfin, les lingots sont des vitrocéramiques composées d'une phase vitreuse et d'une phase cristalline, faite de cristaux allongés de di-silicate de lithium. La teneur en ces cristaux est de 70% en volume.

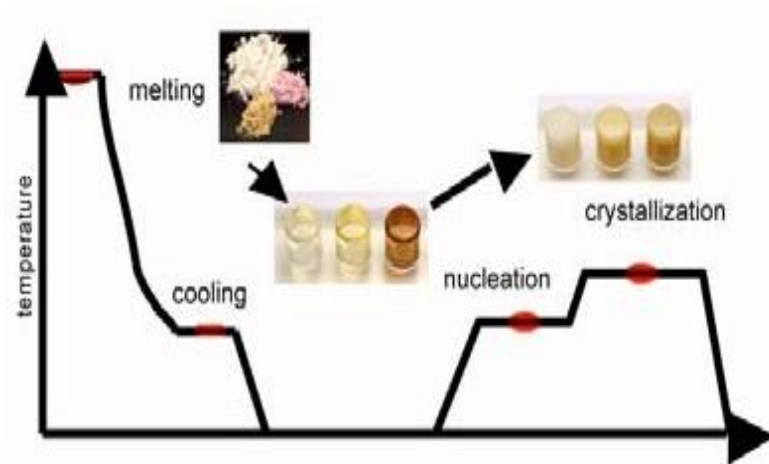


Figure II.2. Procédé de fabrication du système IPS e.max Press [57].

### II.1.3.3. Microstructure

La microstructure est dite de type matrice vitreuse avec phase cristalline dispersée, car il s'agit de matériaux obtenus à partir de l'état vitreux après un traitement thermique de cristallisation contrôlée et partielle [30].

La microstructure d'IPS e.max Press est constituée de cristaux de disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) (environ 70%), qui sont noyés dans une matrice vitreuse. Le disilicate de lithium est la phase cristalline principale constitué de cristaux en forme d'aiguilles imbriqués les uns aux autres (figure II.3). Les cristaux mesurent de 3 à 6  $\mu\text{m}$  de longueur.



Figure II.3. Microstructure de l'IPS e.max Press (en microscopie électronique à balayage) [57].

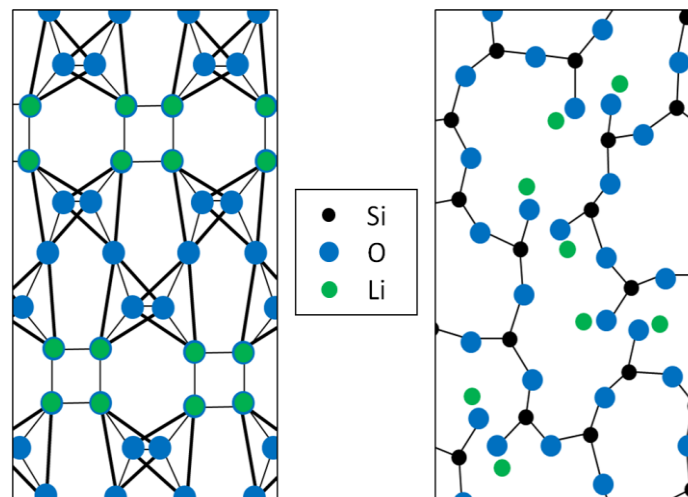
### II.1.3.4. Structure

Les vitrocéramiques sont des matériaux polycristallins biphasique, constitué d'une phase amorphe dans laquelle des particules cristallisées, appelées cristallites, sont dispersées.



La structure de la phase vitreuse de disilicate de lithium ressemble en grande partie à la structure de la silice vitreuse. Cependant, l'addition de l'oxyde de lithium à la silice modifie légèrement la structure de verre [58]. L'oxyde de lithium va infiltrer la structure au voisinage d'un atome d'oxygène, et brisera l'une des liaisons Si-O de cet atome d'oxygène.

En contraste, la structure de la phase cristalline de disilicate de lithium est très différente de la structure de la phase vitreuse. La phase cristalline a une structure orthorhombique complexe qui contient des feuilles ondulées de silice [59,60]. La figure ci-dessous (figure II.4) est un schéma qui montre la phase ordonnée de la phase cristalline de disilicate de lithium (côté gauche de la figure), et la phase désordonnée de la phase vitreuse (côté droite). Notez que, dans la partie cristalline, les atomes de lithium sont disposés en couches au-dessus d'atomes d'oxygène et les atomes de silicium ne sont pas représentés car ils sont cachés à l'intérieur du tétraèdre derrière les atomes d'oxygène [60].



**Figure II.4.** Représentation bidimensionnelle de la structure des cristaux de disilicate de lithium (à gauche) et des verres (à droite) [60].

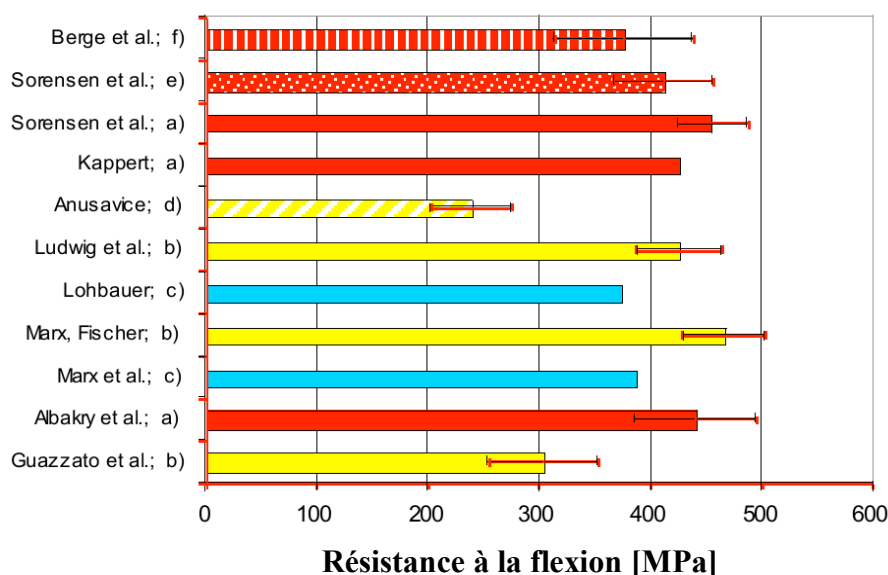
### II.1.3.5. Propriétés

Les céramiques du système IPS e.max Press sont caractérisées par leurs bonnes propriétés mécaniques, optiques et leur biocompatibilité :

#### ➤ Mécaniques

La quantité importante des cristaux de disilicate de lithium (70% en volume) est à l'origine de la résistance du matériau. La propagation des fissures est stoppée à l'interface de la phase vitreuse et cristalline [61].

Selon le rapport de la société Ivoclar [55], la résistance à la flexion de la céramique pressée IPS e.max Press mesurée par différentes méthodes est variée entre 239 et 466 MPa (figure II.5).



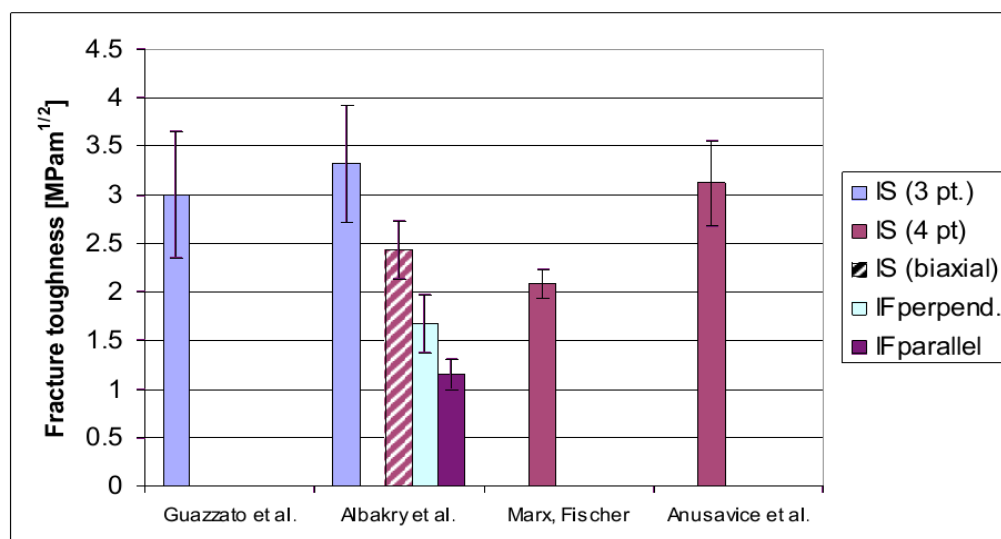
**Figure II.5.** Résistance à la flexion d'IPS e.max Press mesurée par différentes méthodes (voir aussi le tableau II.1) [55].

Les valeurs de la résistance à la flexion et les différentes méthodes de mesure sont illustrées dans le tableau II.1. Selon Albakry, elle est de  $440 \pm 50$  MPa ; elle est donc supérieure à celle de l'IPS Empress® (175 MPa) [62].

Examineur	Résistance à la flexion [MPa]	Méthode de mesure
Berge et al. [63]; f)	375.7	Résistance à la flexion biaxiale, ISO 6872; test en H <sub>2</sub> O
Sorensen et al. [64]; e)	411.6	Résistance à la flexion biaxiale, test humide
Sorensen et al. [64]; a)	455.5	Résistance à la flexion biaxiale
Kappert;a)	426	Résistance à la flexion biaxiale
Anusavice [65]; d)	239	Résistance à la flexion 4 points après 48 heures de stockage en H <sub>2</sub> O
Ludwig et al. [66]; b)	426	Résistance à la flexion 3 points
Marx et al. [67]; c)	388	Solidité de Weibull $\sigma_{63.21\%}$ ; Résistance à la flexion 4 points, DIN EN 843-1
Albakry et al. [62]; a)	440	Résistance à la flexion biaxiale
Guazzato et al. [68]; b)	303	Résistance à la flexion 3 points

**Tableau II.1.** Les valeurs et les méthodes de mesure de la figure II.5 [55].

La ténacité  $K_{IC}$  ou la résistance à la propagation d'une fissure de la céramique pressée IPS e.max Press peut être déterminée à l'aide de plusieurs méthodes. Les valeurs de la ténacité dépendent largement de la méthode utilisée (figure II.6).



**Figure II.6.** Ténacité de l'IPS e.max Press mesurée par différentes méthodes : (Indentation Strength IS (Indentation par application d'une force, ensuite essai de flexion 3 points, 4 points ou biaxiale) ; Indentation Fracture IF (Fissures d'indentation par application d'un pénétrateur) (Guazzato [68], Albakry [69], Anusavice et al. [65]) d'après Ivoclar [55].

Le module d'élasticité de l'IPS e.max Press est également supérieur à celui de la céramique Empress® avec une valeur de 95 GPa contre 60 GPa, selon le rapport de la société Ivoclar [55].

De plus, les principales propriétés physiques et mécaniques de l'IPS e.max Press investigués par différents chercheurs sont résumées dans le tableau II.2 :

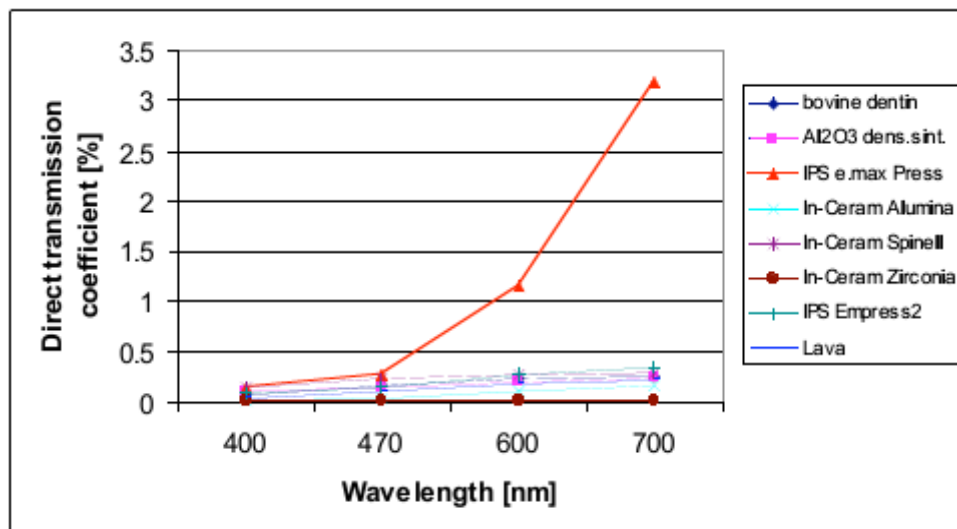
Propriété	valeur	Investigateur
Ténacité	2.5 – 3.0 MPa.m <sup>1/2</sup>	D'après Ivoclar Vivadent AG[55]
Module d'élasticité	95 ± 5 GPa	D'après Ivoclar Vivadent AG[55]
Module d'élasticité	91.0 GPa	Albakry et al. [62]
Coefficient de Poissonv	0.23	Albakry et al. [62]
Dureté Vickers	5800 ± 100 MPa	D'après Ivoclar Vivadent AG[55]
Dureté	5.5 GPa	Albakry et al. [69]
Densité	2.5 ± 0.1 g/cm <sup>3</sup>	D'après Ivoclar Vivadent AG[55]
CDT (100-400°C) [10 <sup>-6</sup> /K]	10.2	Selon ISO 6872
CDT (100-500°C) [10 <sup>-6</sup> /K]	10.5	Selon ISO 6872

**Tableau II.2.** Principales propriétés physiques et mécaniques de l'IPS e.max.

### ➤ Optiques

Lorsqu'un rayon lumineux projeté sur une dent naturelle, le rayon incident peut être partiellement transmis, absorbé, réfléchi ou réfracté sous une couleur et orientation différentes. À ces caractéristiques fondamentales on doit aussi ajouter d'autres paramètres comme la fluorescence, l'opalescence, la brillance et la translucidité. Au niveau optique, la translucidité est le principal paramètre, elle varie selon la constitution des céramiques.

Selon Edelhoff [70], le taux de transmission de la lumière de l'IPS e.max press est le plus élevé par rapport aux différents matériaux dentaires (figure II.7). La haute translucidité de ce matériau (proche de celui de la dent naturelle) peut être attribuée à la compatibilité optique entre la matrice vitreuse et les cristaux de disilicate de lithium. L'indice de réfraction de ces deux phases étant très proche, la dispersion de la lumière à l'interphase et l'opacité sont faibles [71].



**Figure II.7.** Transmission de la lumière à travers différents matériaux dentaire ainsi de la dentine d'après Edelhoff [70].

### ➤ Biocompatibilité

Tous les matériaux céramiques sont connus pour leurs niveaux élevés de biocompatibilité [72,73]. Selon Anusavice [74], les matériaux céramiques sont parmi les matériaux dentaires les plus durables. La durabilité chimique du système IPS e.max Press selon la norme ISO 6872 est de  $40 \pm 10$  [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]; elle est donc inférieure au niveau maximal permis par la norme ( $<100$  [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]) [55].

## II.2. Vitrocéramique à base de fluoroapatite (IPS e.max Ceram)

Jusqu'à ce jour, aucun matériau à usage dentaire n'est capable de répondre à lui seul aux exigences esthétiques et aux besoins spécifiques des différentes indications. Ce souci peut être résolu grâce à la nouvelle vitrocéramique à base de nano-fluoroapatite : IPS e.max Ceram.

### II.2.1. Définitions

C'est une vitrocéramique de stratification utilisée pour le recouvrement des céramiques d'infrastructures afin d'améliorer le rendu esthétique.

IPS e.max Ceram est une vitrocéramique basse fusion à base de nano-fluoroapatite permettant de caractériser et de recouvrir des restaurations réalisées en technologie de pressée et/ou CAD/CAM, en apportant des résultats hautement esthétiques. Grâce à la combinaison optimisée d'une température de cuisson basse (750 °C) et d'un coefficient de dilatation thermique CDT de  $9,5 \times 10^{-6}/K$  (100-400 °C), ce matériau est adapté au revêtement d'armatures en vitrocéramique et en oxyde de zirconium  $ZrO_2$ .

Cette céramique contenant des cristaux de nano-fluoro-apatite ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) présente une structure cristalline proche de celle de la dent, qui confère toute leur vitalité aux restaurations IPS e.max. Les caractéristiques optiques sont obtenues grâce aux cristaux de nano-fluoro-apatite de taille comprise entre 100 et 300 nm et de microcristaux de fluoro-apatite de 1–2  $\mu m$  (figure II.8). Les cristaux d'apatite sont présents dans les diverses masses IPS e.max Ceram en concentrations différentes. Ils permettent ainsi – selon la nature de la masse – d'obtenir un réglage précis du trio "translucidité, luminosité et opalescence"[75].



**Figure II.8.** Microstructure d'IPSe.max Ceram (image SEM): cristaux de fluorapatite dans l'ordre du nanomètre [75].

### II.2.2. Composition

La composition standard de système IPS e.max Ceram d'après Ivoclar Vivadent [76] en pourcentage massique est : SiO<sub>2</sub>: 60- 65% ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 08-12% ; Na<sub>2</sub>O: 06-09% ; K<sub>2</sub>O: 06-08% ; ZnO: 02-03% ; CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F: 02-06% ; Autres oxydes: 02-8.5% ; Pigments: 0.1-1.5%.

### II.2.3. Propriétés

Les Propriétés physico-chimiques de système IPS e.max Ceram sont résumées dans le Tableau II.3:

CDT (100–400°C) [ $10^{-6}/K$ ]	<b>9.5</b>
Résistance à la flexion (biaxiale) [MPa]*	<b>90</b>
Dureté Vickers [MPa]	<b>5400</b>
Solubilité chimique [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]*	<b>15</b>
Température de cuisson [°C]	<b>750</b>

\*selon ISO 6872.

**Tableau II.3.** Propriétés physico-chimiques de système IPS e.max Ceram [75].

Le module d'élasticité de la vitrocéramique à base de fluorapatite varie de 60 à 80 GPa, selon Simon Perelmutter [77].

## II.3. Céramique à base de spinelle (système In-Ceram Spinelle)

### II.3.1. Définitions

Le système In-Ceram Spinelle est un système tout céramique infiltré, mise au point par la société Vita en 1994. Il est composé principalement par des cristaux spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui lui confèrent une haute translucidité et une résistance mécanique suffisamment élevée. Ce système est initialement utilisé comme matériau pour inlays, mais en raison de sa grande capacité d'absorption lumineuse et de sa translucidité, comparables à celle de l'émail dentaire naturel, son champ d'indications se trouva étendu à la restauration des couronnes antérieures [78]. Sa microstructure est constituée essentiellement d'une phase cristalline (la matrice) qui occupe un volume d'environ 85%, et une phase vitreuse minoritaire infiltrée (figure II.9). La taille des particules est comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ .

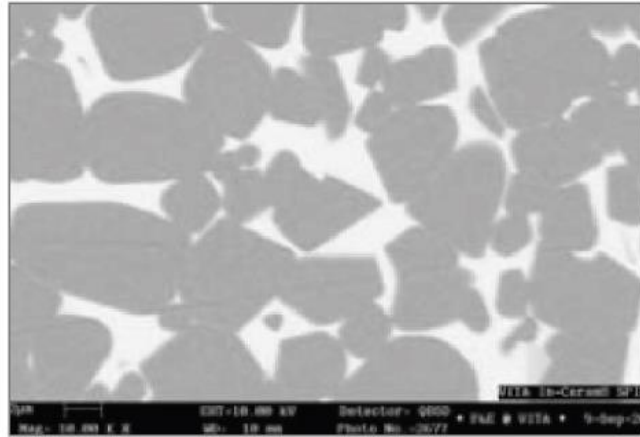


Figure II.9. Microstructure de système In-Ceram spinelle [79].

### II.3.2. Procédé de fabrication

Les céramiques à infiltration de verre sont des lingotins poreux appelés « Blanks » obtenus par condensation sous pression puis frittage préliminaire. Ceci consiste en une première cuisson de la poudre céramique (oxyde d'alumine et de magnésium  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  pour le système spinelle) pour solidariser intimement les grains. À ce stade, les « Blanks » ont une microstructure poreuse et ne présentent pas une grande résistance, ce qui facilite leurs usinages [80]. La dernière étape consiste à l'infiltration d'une matière vitreuse (Lanthanglas), en procédant une seconde cuisson pour remplir les pores de la microstructure. Enfin, on obtient la structure finale de la céramique In Ceram. Cette structure ne présente quasiment pas de pores, ce qui permet une prévention contre les fissures et leur propagation [80, 81].

### II.3.3. Propriétés du système

Le système In-Ceram Spinelle est comme toutes les céramiques dentaires, possède une meilleure biocompatibilité et une haute stabilité chimique. Sa résistance à la flexion et sa ténacité atteignant les valeurs de 400 MPa et  $2.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$  [79], respectivement. Ces valeurs sont en effet moins que celles du système In-Ceram Alumina (500 MPa et  $3.9 \text{ MPa.m}^{1/2}$  [79]). Cependant, ce système possède des bonnes propriétés optiques, ce qui lui permet de répondre aux exigences esthétiques requises pour imiter la dent naturelle. En effet, le spinelle est 40% plus translucide que l'alumine [3] ; grâce à la structure cubique de cristaux spinelle, ce système présente un pouvoir élevé de transmission de la lumière comparable à la translucidité de l'émail naturel [77]. De plus, un autre avantage réside dans le fait que le point de fusion élevé de cette céramique ( $2135 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lui confère une faible conduction thermique [77].

# **Chapitre III**

**Technique expérimentale  
et méthode numérique utilisés**



## **Chapitre III. Technique expérimentale et méthode numérique utilisés**

Pour évaluer les propriétés physiques et mécaniques des céramiques dentaires à partir de leurs différentes phases cristallines, nous avons réparti notre étude en deux parties. Une consacrée à la caractérisation structurale à l'aide de la diffraction des rayons X afin d'identifier la nature (composition chimique) et la structure (paramètre de maille et le groupe d'espace) des produits cristallisés présentes dans les matériaux analysés. Cette partie est suivie par une méthode numérique dite ab-initio, utilisée pour calculer les propriétés physiques et mécaniques des différentes phases cristallines à l'aide d'un code de calcul basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans ce chapitre, nous présenterons la technique expérimentale utilisée, suivie par une description approfondie sur les fondements de la DFT laquelle repose la méthode de calcul utilisée dans nos simulations.

### **III.1. Analyse par diffraction des rayons X**

#### **III.1.1. Introduction**

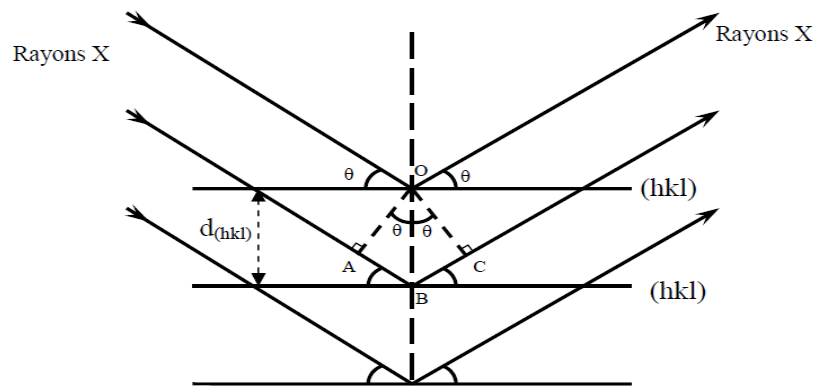
La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

#### **III.1.2. Principe**

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) (figure III.1). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

avec :  $d_{(hkl)}$  distance interréticulaire,  $n$  ordre de la diffraction,  $\lambda$  longueur d'onde du faisceau de rayons X et  $\theta$  angle d'incidence des rayons X.



**Figure. III.1.** Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),  $\theta$  angle de Bragg.

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances interréticulaires  $d_{(hkl)}$  caractéristiques du matériau. Puis, nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon, en comparant avec la base de données standard ICDD (International Centre for Diffraction Data) comportant actuellement les données de plus de 274 443 fichiers (242 528 inorganiques et 38 995 organiques).

Dans ce travail, les diffractogrammes (spectres) obtenus à partir de nos échantillons sont réalisés en utilisant un diffractomètre du type X-Perts et un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha(Cu)}=1.54\text{\AA}$  (obtenu pour une tension de 45 kV et un courant d'intensité 40 mA) avec les conditions d'enregistrement suivantes :

- pas :  $0,006^\circ$ ,
- temps d'acquisition pour une valeur  $\theta$  : 20s,
- $2\theta$  variant de  $10^\circ$  à  $120^\circ$ .

### III.1.3. Analyse qualitative des phases cristallines

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à d'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire ou  $d_{hkl}$ , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg, pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique, des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles  $2\theta_{hkl}$  bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues.

Afin de comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations ( $\lambda$ ) nous utilisons, au lieu des angles  $2\theta_{hkl}$ , les valeurs  $d_{hkl}$ , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

1. mesure des angles  $\theta_{hkl}$  sous lesquels des intensités diffractées sont observées ;
2. calcul des valeurs de  $d_{hkl}$  correspondantes, d'après la loi de Bragg ;
3. comparaison des valeurs de  $d_{hkl}$  obtenues avec celles de substances connues ;
4. comparaison des intensités relatives des pics dans les spectres donnés avec celles des substances connues.

### III.2. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### III.2.1. Introduction

L'étude des propriétés physiques des matériaux cristallins à l'échelle atomique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [82]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets qui ne sont pas dans certains cas inaccessibles au laboratoire. Parmi ces modèles les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) qui sont devenus aujourd'hui un outil de base pour le calcul des diverses propriétés physiques (structurales, électroniques, mécaniques, optiques, thermodynamiques,.....etc.) des systèmes les plus complexes.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger.

#### III.2.2. Equation de Schrödinger

Les propriétés physiques des matériaux sont fortement liées aux comportements des électrons les constituant. En fait, leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale établie par Erwin Schrödinger en 1925 [83] qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{III.2})$$

où  $H$  est l'hamiltonien du cristal,  $E$  l'énergie totale du cristal (valeur propre),  $\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent :  $\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha)$

où  $r_i$  représente les coordonnées généralisées des électrons et  $R_\alpha$ , les coordonnées des noyaux. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.) [84]. Il se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \text{ (III.3)}$$

avec :

➤  $T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \sum_i T_i = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$$

où  $m$  est la masse de l'électron ;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  étant la constante de Planck ;  $\Delta_i = \nabla_i^2$  est l'opérateur

de Laplace pour le  $i$ -ième électron :  $\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

➤  $T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \text{ où } M_\alpha \text{ étant la masse du noyau et } \Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2}$$

➤  $V_{n-n}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta k e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta}$$

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont les charges des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

➤  $V_{n-e}$  : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$$V_{n-e} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha k e^2}{|r_i - R_\alpha|} = - \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha}$$

➤  $V_{e-e}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.  $Z_\alpha$  et  $Z_\beta$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha k e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta k e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = \left[ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha - \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \right] \Psi = E\Psi \quad \text{(III.4)}$$

La résolution de cette équation est rigoureusement impossible, car il s'agit d'un problème à  $N$  corps ( $N_e + N_n$ ) fortement interagissant ; afin de la rendre abordable on doit procéder à un certain nombre d'approximations. Nous allons rappeler dans ce qui suit les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes ab-initio, afin de pouvoir résoudre l'équation (III.4) de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

### III.2.3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [85] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux ( $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$ ), les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique. Le problème passe donc d'un système de ( $N_e + N_n$ ) particules en interaction à un système de ( $N_e$ ) électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. L'Hamiltonien décrit dans l'équation (III.4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [86].

L'Hamiltonien électronique  $H_{ele}$  s'écrit de la forme:

$$H_{él} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha k e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} \quad (III.5)$$

La fonction d'onde du cristal  $\psi(r, R)$  s'écrit de la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux  $\chi(R)$  et celle des électrons  $\psi_e(r, R)$  correspondant aux positions  $R$  des noyaux fixes:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \chi(R) \quad (III.6)$$

Si on remplace les équations (III.5) et (III.6) dans l'équation (III.4), on obtient :

$$H_{él} \Psi_e(r, R) = E_{él}(R) \Psi_e(r, R) \quad (III.7)$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_{él}(R) + E_n \quad (III.8)$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, mais elle reste toujours insuffisante. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

**III.2.4. Approximation des électrons libre de Hartree-Fock**

Bien que le problème est grandement simplifié par l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution exacte de l'équation (III.7) est toujours impossible dû aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en  $n$  équations électroniques.

Une nouvelle tentative a été proposée par Hartree en 1928 [87] pour estimer l'interaction électron-électron dans les solides. Il a supposé qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants. Dans cette approximation, dite de champ moyen, on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons, et désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans ce champ. L'énergie d'interaction électron-électron peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie  $\Omega_i$  :

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i)$$

Dans ce cas, l'hamiltonien global  $H_{el}$  s'écrit comme une somme des hamiltoniens mono-électroniques :

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) - \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_n} V_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (III.9)$$

où l'hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  vaut :

$$H_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (III.10)$$

$\Omega_i(r_i)$  représente l'énergie potentielle de l'électron  $i$  soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et  $V_i(r_i)$  son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (III.11)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (III.12)$$

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_i(r) + V_i(r_i)\Psi_i(r) + \left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\int|\Psi_j(r_j)|^2\frac{ke^2}{|r_i-r_j|}dr_j\right]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r)\text{(III.13)}$$

$$\text{avec : } \Omega_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\int|\Psi_j(r_j)|^2\frac{ke^2}{|r_i-r_j|}dr_j \quad \text{(III.14)}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron, le second représente le potentiel produit par tous les noyaux et le troisième terme est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree ( $V_H$ ) [87]. Dans l'équation (III.14) le terme  $(|\Psi_j(r_j)|^2 e^2)$  représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron  $j$  situé en un point de coordonnée  $r_j$ .

Pour résoudre l'équation mono-électronique (III.13) (équation de Hartree), il faut connaître le potentiel de Hartree ( $V_H$ ) qui, à son tour, nécessite la connaissance de la densité de charge, elle-même calculée à partir des solutions que nous cherchons. Il n'existe aucune méthode directe permettant de trouver simultanément le potentiel et la densité de charge. Pour remédier à ce problème, Hartree propose une solution auto-cohérente (un cycle auto-cohérent) au problème du système électronique. Pour ce faire, on se donne à l'entrée de ce cycle des fonctions d'onde mono-électroniques arbitraires et on calcule la densité de charge et donc le potentiel (sont interdépendants). Par la suite, on résoudra l'équation de Schrödinger pour déterminer de nouvelles fonctions d'onde de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près.

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité et est incompatible avec certains principes de base de la physique. En effet, la fonction d'onde proposée par Hartree ne satisfait pas au principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques (car les électrons sont des fermions). De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange (permutation de deux électrons). Pour corriger le défaut de cette approximation, Fock [88] a proposé d'ajouter un terme supplémentaire purement quantique, appelé terme d'échange qui résulte de l'application du principe de Pauli. Dans ce cas, la fonction d'onde totale  $\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est remplacé par un déterminant de Slater [86] construit sur des fonctions d'onde mono-électroniques qui garantie l'antisymétrie de la fonction d'onde, il est donné par :

$$\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(X_1) & \Psi_1(X_2) & \dots & \Psi_1(X_N) \\ \Psi_2(X_1) & \Psi_2(X_2) & \dots & \Psi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(X_1) & \Psi_N(X_2) & \dots & \Psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad \text{(III.15)}$$

où  $N$  est le nombre d'électrons et  $X_i$  représente une combinaison des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

L'expression définissant l'énergie avec cette fonction d'onde est donnée par l'équation de Hartree-Fock :

$$E_i = \int \Psi_e^*(X_1, X_2, \dots, X_N) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) \right] \Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) dX + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \Psi_e^*(X_1, X_2, \dots, X_N) \frac{ke^2}{r_{ij}} \Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) dX \quad (\text{III. 16})$$

Les résultats obtenus à partir de l'approximation de Hartree-Fock ne sont pas en accord avec l'expérience, l'énergie est toujours supérieure à celle observée expérimentalement. Elle reste cependant insuffisante du fait qu'elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques (c'est-à-dire l'effet de corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre). On peut l'améliorer en incluant les effets de corrélation à travers une méthode qui s'appelle « *l'interaction des configurations* » avec une combinaison de plusieurs déterminants de Slater. Cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Cependant, elle ne peut traiter que les systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules. Une nouvelle méthode a été développée afin de pouvoir traiter les systèmes étendus, il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sera présentée dans le prochain paragraphe. Cette méthode qui prend en considération les effets d'échange et de corrélation est plus fiable, moins coûteuse et relativement complète.

### III.2.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'idée principale est de remplacer cette fonction d'onde par une densité électronique  $\rho(r)$  en tant que quantité de base pour les calculs. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [89,90] qui ont déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle (une fonction de fonction) de cette grandeur. Cependant, cette approche ne permet pas d'obtenir une précision satisfaisante à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Le formalisme de la DFT permet en principe de déterminer de façon exacte la densité électronique de l'état fondamental ainsi que toutes les quantités qui en sont des fonctions, en particulier l'énergie fondamentale. L'utilisation de



la densité électronique  $\rho(r)$  comme fonction principale permettant de réduire le nombre de degrés de liberté de  $3N_e$  ( $N_e$  : nombre d'électrons du système) à seulement 3 ( $\rho(r)$  est une fonction d'espace à trois variables), il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principal intérêt de cette théorie réside dans le fait qu'il permet de traiter des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement aux autres méthodes décrites précédemment. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, établis par Hohenberg et Kohn [91].

### III.2.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [91] ont établi les théorèmes sur lesquels s'appuie la théorie de la DFT :

**Premier théorème :** Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  (potentiel généré par les noyaux), ce potentiel est déterminé de manière unique, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation bijectif entre le potentiel que ressentent les électrons et la densité électronique de l'état fondamental permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième (c'est-à-dire, si le potentiel externe change, la densité change aussi). Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:  $E = E[\rho(r)]$ . Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental. De ce fait, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système comme c'est le cas dans la méthode de Hartree-Fock n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés.

L'expression de la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{III.17})$$

où le terme  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction noyaux-électrons et  $F[\rho(r)]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et kohn. C'est une fonction universelle de la densité  $\rho(r)$  qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie; elle est donnée par :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (\text{III.18})$$

avec :  $T[\rho(r)]$  : est l'énergie cinétique des électrons ;  $V[\rho(r)]$  : l'interaction électron-électron.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte, et par conséquent, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

**Second théorème :** Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental (la densité exacte) n'est que celle qui minimise la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  (c'est-à-dire cette fonctionnelle obéit au principe variationnel) :

$$E[\rho_o(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{III.19})$$

où  $\rho_o(r)$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système, et la valeur minimale de  $E[\rho(r)]$  est l'énergie correspondante.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$ . En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$ . Malheureusement, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [92] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [91].

### III.2.5.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [92] proposent une méthode déterministe et pratique permettant la détermination de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  $F[\rho(r)]$  en introduisant les orbitales. Ces auteurs ont proposé de ramener le système réel de  $N_e$  électrons en interaction soumis au potentiel extérieur  $V_{ext}$  à un système fictif de  $N_e$  électrons sans interaction évaluant dans un potentiel effectif  $V_{eff}$  caractérisé par la même densité électronique que celle associée à l'état fondamental du système réel. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\Psi(r)$  à  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\Phi(r)$  appelées états de Kohn-Sham. En conséquence, la fonctionnelle de l'énergie peut être calculée selon l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{III.20})$$

où :  $T_0[\rho(r)]$  représente l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons sans interaction,

$E_H[\rho(r)]$  désigne le terme d'interaction électrostatique de Hartree (l'interaction Coulombienne classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge) donné par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{III.21})$$

$E_{XC}[\rho(r)]$  est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée l'énergie d'échange et de corrélation. Ce terme apparaît comme la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction d'une part, et la différence entre l'énergie

d'interaction réelle et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les effets multi-électroniques :

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_0[\rho(r)] + V[\rho(r)] - E_H[\rho(r)] \quad (III.22)$$

Maintenant en minimisant l'équation (III.20), on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[ \frac{\delta T_0[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (III.23)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (III.23) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (III.24)$$

avec :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' : \text{est le potentiel de Hartree}$$

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} : \text{est le potentiel d'échange et de corrélation.}$$

Donc l'équation de Schrödinger mono-électroniques à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham s'écrit de la forme suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad /i = 1, 2, \dots, N_e \quad (III.25)$$

$\Phi_i(r)$  représente les états de Kohn et Sham et  $\epsilon_i$  définit les énergies munis de ces états. L'équation (III.25) est dite la seconde équation de Kohn et Sham. La troisième équation de Kohn-Sham est donnée par la somme des orbitales occupées et qui définit la densité électronique du système:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (III.26)$$

Les trois équations de Kohn et Sham doivent être résolues numériquement et de façons auto-cohérente (self-consistent) afin de pouvoir déterminer la densité de l'état fondamental (figure III.2). Pratiquement, on commence par une certaine densité initiale à partir de laquelle on calcule le potentiel  $V_{eff}$  (potentiel d'entrée). L'équation de Schrödinger mono-électroniques (III.25) est alors résolue et une nouvelle densité électronique est déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé qui est en général différent du potentiel d'entrée. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le potentiel effectif ne varie plus (en d'autre terme, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente).

Cependant, la résolution de ces équations n'est possible qu'en donnant une forme analytique à la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(r)]$  qui demeure inconnue dans le développement du formalisme de Kohn-Sham. Dans ce cas, il est indispensable de recourir à d'autre approximation afin de définir cette fonctionnelle.

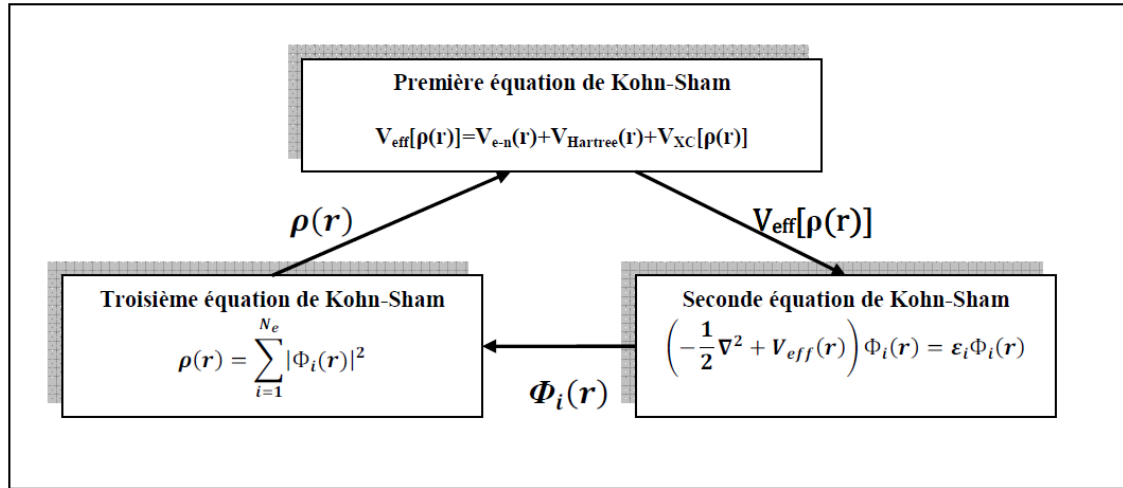


Figure III.2. Le schéma de l'interdépendance des équations de Kohn et Sham.

### III.2.5.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans le formalisme de Kohn-Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}$  qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de  $E_{XC}$  comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; on doit donc recourir aux approximations. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

#### III.2.5.3.a- L'approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) qui est basée sur le modèle du gaz électroniques uniforme (homogène) de Thomas-Fermi. Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse définir la fonctionnelle d'échange et de corrélation par l'expression suivante [93] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (III.27)$$

où  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$  est une fonctionnelle qui désigne l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme  $\rho(r)$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant devient :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (III.28)$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$  peut être divisée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (III.29)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [94]:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{III.30})$$

Concernant la contribution de corrélation, des valeurs précises sont disponibles dans la littérature, parmi les plus connues, celles de Ceperley et Alder [95], Perdew et Zunger[96] et Hedin et Lundqvist [97].

L'idée de base de LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr$  donne une valeur approchée de l'échange et de corrélation du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et semi-conducteur.

#### **III.2.5.3.b- L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé dite GGA (Generalized gradient approximation) ou parfois aussi appelées approximation non locale, cette approximation a été formulé afin d'améliorer les résultats obtenus avec la LDA. La première amélioration consiste à exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(r)$  pour prendre en compte l'inhomogénéité du gaz d'électrons.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{III.31})$$

où la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Il existe plusieurs formes de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de type GGA, parmi elles celle proposé par Perdew-Burke et Enzerhoft dite PBE [98].

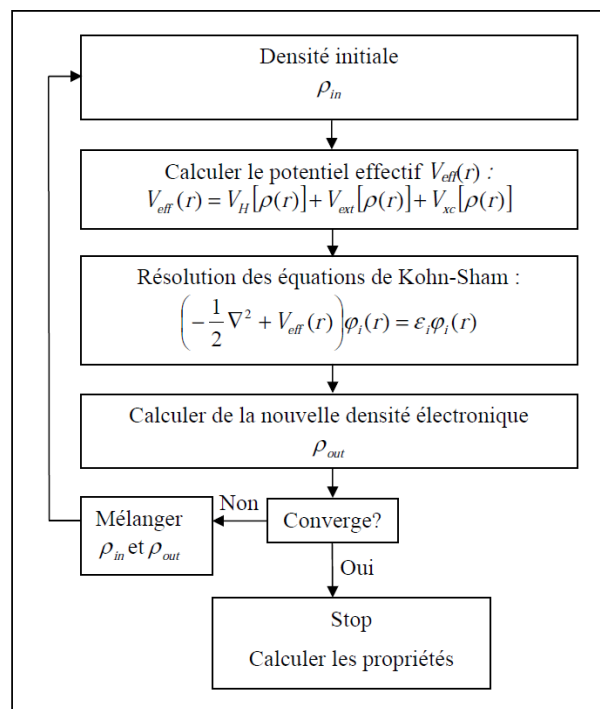
#### **III.2.5.4. La méthode du champ auto-cohérent (The self-consistent field « SCF »)**

Afin de simplifier les calculs basés sur la DFT, les équations de Kohn-Sham d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points (les points de haute symétrie) dans la

première zone de Brillouin. La résolution des équations de K-S se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent dite SCF (figure III.3). Ce processus commence par une densité d'essai  $\rho^{in}$  pour la première itération. Généralement, cette densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :  $\rho^{in} = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at}$ . Cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel  $V_{eff}(r)$  qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule. Ensuite, une nouvelle densité de sortie  $\rho^{out}$  est calculée en utilisant l'expression (III.26). Cette dernière doit être testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête ; sinon on mélange les deux densités de sortie et d'entrée ( $\rho^{out}$  et  $\rho^{in}$ ) de la manière suivante pour accélérer la convergence :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (III.32)$$

où  $\alpha$  représente le paramètre de mélange (mixage) et  $i$  correspond à la  $i^{ème}$  itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape,  $\rho_{in}^{i+1}$ , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte (i.e. la différence entre  $\rho^{out}$  et  $\rho^{in}$  est faible). Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.



**Figure III.3.** Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

### III.2.6. Méthodes de calcul

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des

systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Il existe plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT, parmi lesquelles on peut citer : la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (The linear muffin-tin orbital « LMTO »), la méthode linéaire des ondes plane augmentée (The linearized augmented plane wave « LAPW »), la méthode des ondes sphérique augmentée (The augmented spherical wave « ASW ») et finalement la méthode du pseudo-potential et ondes planes (The pseudopotential plane wave « PP-PW ») qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse.

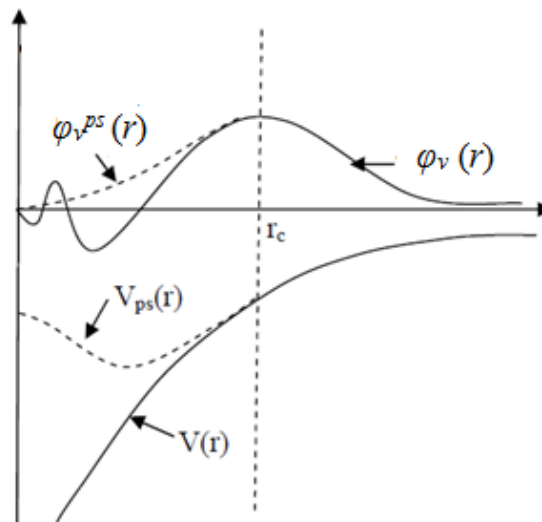
### III.2.6.1. Méthode du pseudo-potential

Dans le présent travail, les calculs ont été effectués selon l'approche du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW). Cette approche calculatoire nous a permis de fournir de façon simple et rapide des informations utiles sur les propriétés des systèmes polycristallins considérés comme étant infinis.

L'approche du pseudo-potential est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physico-chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (en grand nombre) sont fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome. La distribution des électrons de cœur peut donc être considérée comme pratiquement inchangée même lorsque l'atome est placé dans un milieu différent de celui de l'atome isolé. Cette considération permet donc de regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est *l'approximation du cœur gelé* [99]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble « noyau et électrons de cœur » par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un *pseudo-potential*. Ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Cela permet donc de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre (a titre d'exemple, pour un cristal de 100 atomes de silicium on passe de 1 400 à 400 électrons et donc à 400 équations à résoudre).

En pratique, les fonctions d'onde réelles  $\varphi_v$  représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'onde de valence «*tous électrons*», sont remplacés par des «*pseudo-fonctions d'onde*»  $\varphi_v^{ps}$  (figure III.4). Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles (varient plus lentement au voisinage du cœur), et elles peuvent de ce fait être représentées par un nombre d'ondes planes très inférieur à celui qui a nécessité dans le traitement des fonctions d'onde réelles. On définit le rayon de coupure  $r_c$ , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur. À l'extérieur de cette sphère ( $r > r_c$ ) l'égalité  $\varphi_v^{ps}(r) = \varphi_v(r)$  est imposée (c'est-à-dire les pseudo-fonctions d'onde sont identiques aux vraies fonctions d'onde au-delà de  $r_c$ ). À

l'intérieur ( $r < r_c$ ), la forme de  $\varphi_v^{ps}$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde avec les états du cœur. En résumé, dans la région du cœur, le pseudo-potential génère des pseudo-fonctions d'onde oscillant plus lentement (nécessitant moins d'ondes planes pour leur description) et qui sont identiques aux vraies fonctions d'onde en dehors de cette région, le pseudo-potential ici étant confondu avec le vrai potential (voir la figure III.4).



**Figure III.4.** Comparaison entre la vraie fonction d'onde de valence (ligne continue) et la pseudo fonction d'onde (ligne discontinue) et le vrai potential et le pseudo-potential généré.

Par ailleurs, le pseudo-potential généré doit respecter les règles suivantes [100]:

- Les valeurs propres de la pseudo-fonction d'onde de valence et de la fonction d'onde tout électron (fonction d'onde réelle) doivent être identiques  $\varepsilon_v^{ps} = \varepsilon_v$ .
- La densité de charge réelle et celle obtenue avec le pseudo-potential doivent d'être identique dans la région de cœur ; dans ce cas le pseudo-potential est dit « pseudo-potential à norme conservée ».
- Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent coïncider en  $r = r_c$ , ce qui permet d'obtenir un pseudo-potential variant continûment.

De plus, le pseudo-potential doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être **additif** : c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentials lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- Il doit être **transférable** : c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potential dans des environnements chimiques différents. La transférabilité du pseudo-potential doit



être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo-potentiel est de réduire le rayon de coupure  $r_c$  des fonctions d'onde.

- Il doit avoir l'**efficacité** des calculs : c'est-à-dire la capacité du pseudo-potentiel doit être évaluée avec un effort de calculs minimale, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

Ces critères permettent d'obtenir des pseudo-potentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. Plusieurs méthodes ont été proposées pour générer des pseudo-potentiels, chacun imposant ses propres critères supplémentaires pour obtenir les meilleurs résultats possibles. Ces méthodes sont divisées en deux catégories : la méthode des pseudo-potentiels à norme conservée et la méthode des pseudo-potentiels à norme non-conservée (relaxée). C'est cette dernière que nous avons utilisé dans cette thèse.

### **a) La méthode des pseudo-potentiels à norme conservée**

C'est une méthode proposée par Hamann, Schlüter et Chiang en 1979 [100], puis développée en 1982 par Bachelet, Hamann et Schlüter [101] et Hamann [102]. Elle permet de décrire d'une manière correcte la densité de charge de valence. Cependant, la conservation de la norme (pseudo-potentiel à norme conservée) pose certains problèmes dans la mesure où les orbitales de valence sont localisées. Dans ce cas il faut utiliser un nombre d'ondes planes important pour les décrire correctement (l'énergie de coupure est plus grande), ce qui occasionne un surcoût de calcul. Pour combler les insuffisances de la conservation de la norme il est nécessaire de faire appel à des pseudo-potentiels qui ne conservent pas la norme (Pseudo-potentiel à norme relaxée).

### **b) La méthode des pseudo-potentiels à norme non-conservée ou relaxée (ultra-soft pseudo-potentiels « USPP »)**

Comme nous venons de le voir le rayon  $r_c$  divise la fonction d'onde en deux parties : cœur = fonction d'onde lissée, externe = fonction d'onde vraie. Si le rayon augmente la pseudo-fonction devienne plus lisse et la précision en est réduite. Afin éviter cela, le rayon de coupure doit rester relativement petit. Dans ce contexte, Vanderbilt [103] a proposé une nouvelle méthode pour construire des pseudo-potentiels où la norme peut être variable (non conservée). Il a ainsi construit une nouvelle classe de pseudo-potentiels pour lesquelles les pseudo-fonctions d'onde peuvent être lissées dans la région du cœur. On l'appelle ces pseudo-potentiels « ultra-soft » (ou ultra-soft pseudo-potentiels USPP). Ce changement permet de réduire l'énergie de coupure et donc la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde. Toutefois, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système. Pour retrouver cette charge manquante, il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes [103]. Comparé au pseudo-potentiel à norme conservée, il apporte une nette amélioration en termes de

précision et de douceur des fonctions d'onde. L'approche des pseudo-potentiels ultra-soft est actuellement largement utilisée dans les calculs ab-initio. Le grand avantage de cette approche est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

Enfin, le pseudo-potentiel est un élément essentiel dans les calculs en physique du solide, de par la grande simplification qu'il apporte, leur transférabilité, et les bons résultats qu'il donne. Un pseudo-potentiel bien trouvé pouvant être utilisé dans de nombreux systèmes. Sans pseudo-potentiel, on ne peut pas utiliser une base d'ondes planes, base essentielle à la rapidité des calculs.

### III.2.6.2. Méthode des ondes planes

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham et avoir un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde mono-électroniques  $\Phi_i$ . Mais, il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples, ceci permet de faciliter le développement théorique et le travail analytique. En considérant leurs simplicités, les ondes planes s'avèrent un choix judicieux, elles forment un système de base asymptotiquement complet et pratique à manipuler. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être facilement étendus afin d'améliorer la description de la fonction d'onde globale. Suivant cette formulation, les fonctions d'onde mono-électroniques s'écrivent comme une somme continue d'ondes planes. Cependant, l'utilisation de bases continues n'est pas possible numériquement, il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé en travaillant sur des systèmes périodiques, en utilisant des conditions aux limites périodiques à l'aide du théorème de Bloch.

#### III.2.6.2.a- Théorème de Bloch

Dans un système cristallin parfait, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque  $r$ , on peut écrire :  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ , où  $\vec{R}$  est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ . En conséquence, toutes les quantités physiques décrivant le système périodique y compris la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et le potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  de Kohn-Sham sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau :  $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R})$  ;  $V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R})$ . Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [104] qui stipule que toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin peut être exprimée comme le produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  de vecteur d'onde  $\vec{k}$  par une fonction ayant la périodicité du système  $f_i(\vec{r})$  :

$$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot f_i(\vec{r}) \quad (\text{III.33})$$

où  $f_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r} + \vec{R})$  est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde  $\vec{G}$  appartiennent au réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.34})$$

En combinant les équations (III.33) et (III.34) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une série de Fourier :

$$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.35})$$

où  $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$  sont les coefficients de Fourier, et  $\vec{G}$  et  $\vec{k}$  représente respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin (la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie). En conséquence, l'utilisation de la périodicité du système permet d'exprimer exactement les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète.

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points  $\vec{k}$  dans un volume fini (zone de Brillouin). Cependant, du point de vue pratique il n'est pas possible de résoudre les équations de Kohn-Sham en une infinité de points  $\vec{k}$ . Il est donc nécessaire de faire un échantillonnage discret de l'espace des points  $\vec{k}$  afin de réaliser une interpolation optimal.

### III.2.6.2.b- Echantillonnage de la zone de Brillouin

En théorie, l'équation (III.35) doit être résolue pour chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin, mais en pratique les choses ne sont pas aussi simples à cause de nombre infini des points  $\vec{k}$ . Pour résoudre le problème de l'infinité des points  $k$ , la zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points  $\vec{k}$ . Les points  $\vec{k}$  choisi doit tenir compte des symétries du système. En particulier, il est judicieux de regrouper dans la sommation les points  $\vec{k}$  équivalents par symétrie, de telles méthodes réduisent significativement le nombre de points  $\vec{k}$  à considérer, appelés *points spéciaux*, tout en offrant une très bonne précision [105]. Différentes méthodes ont été proposées afin d'échantillonner l'espace des points  $\vec{k}$  de manière discrète et réalisable d'un point de vue pratique. On citera en particulier celles de Chadi et Cohen [106], celles de Joannopoulos et Cohen [107], celles de Evarestov et Smirnov [108] ou celles de Monkhorst et Pack [109]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans ce travail. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions  $k_1 \times k_2 \times k_3$

de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel.

Par ailleurs, l'étude des métaux impose l'utilisation d'un nombre important de points  $\vec{k}$  pour bien décrire la structure des bandes et la surface de Fermi. Par contre, dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points  $\vec{k}$ . On notera que, l'augmentation du nombre de points  $\vec{k}$  correspond à une opération linéaire en temps de calcul.

### III.2.6.2.c- Développement d'une base d'ondes planes

Comme indiqué dans la partie précédente, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier (III.35). Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes  $\Phi_i(\vec{k}, \vec{r})$ . D'une part, il existe une infinité de vecteurs  $\vec{G}$  (combinaisons linéaire des vecteurs du réseau réciproque), et d'autre part, les vecteurs  $\vec{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin sont également en nombre infini. Dans le paragraphe précédent nous sommes arrivés à résoudre ce deuxième problème par l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Pour résoudre le premier problème, on est amené à définir une énergie de coupure notée  $E_{cut}$  (cut-off energy) au-delà de laquelle les vecteurs  $\vec{G}$  ne seront pas pris en compte. En d'autre terme, seuls les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}$  qui vérifient la condition suivante sont retenus pour le développement :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{III.36})$$

avec :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad (\text{III.37})$$

Cela revient à sélectionner une sphère de rayon  $G_{max}$  centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition  $|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{max}$ .

Cette énergie  $E_{cut}$  permet de limiter la base aux ondes planes, on enlève dans cette coupure les ondes planes de grande énergie cinétique (c'est-à-dire celle qui oscillent très rapidement). Le nombre d'ondes planes prises en compte dans le calcul est donc :

$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{III.38})$$

où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $\vec{k}$  à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation. Le nombre d'ondes planes augmente alors avec l'énergie de

coupure, et cela se traduit par une densité électronique mieux décrite et un calcul plus fiable. L'inconvénient est cependant que le temps de calcul augmente également avec l'énergie de coupure. On doit donc déterminer  $E_{cut}$  réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée. En effet, la valeur de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel qui décrit l'interaction cœur-valence.

Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages notamment les suivants :

- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et par conséquent le nombre d'ondes planes.
- Le calcul de certains termes est très facile en utilisant la transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform, FFT) pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque.
- Il n'y a pas de problème de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- Le calcul des forces est grandement simplifié.

### III.2.6.3. Description du code de calcul

L'utilisation des techniques de simulation par ordinateur est de plus en plus importante dans la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Plusieurs codes de simulation ont été créés dans le cadre de la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes tels que : VASP [110], ABINIT [111], SIESTA [112], Quantum-Espresso [113] et le CASTEP [114]. Ces codes utilisent les méthodes ab-initio ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package). Le CASTEP est un ensemble de logiciels développé par le professeur M.C.Payne [115] et commercialisé par Accelrys ©. Il a été énormément décrit dans la littérature [116,117]. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise des conditions périodiques, une intégration sur la Zone de Brillouin (BZ), une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Ce code sert à simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Il est caractérisé par deux algorithmes du champ auto-

### **Chapitre III :                    Technique expérimentale et méthode numérique utilisés**

---

cohérent SCF (Self-Consistent-Field ou champ auto-cohérent) utilisés pour trouver l'état électronique fondamental du système étudié : Density Mixing (noté DM) [118] et EDFT (Ensemble Density Functional Theory) [119]. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné. Les optimisations géométriques sont effectuées dans le CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (Méthode de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno). Les pseudo-potentiels ultra doux [103] extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©) sont utilisés pour chaque élément. Ces pseudo-potentiels ont été optimisés en LDA, mais ont été qualifiés avec les approximations LDA et GGA.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

## Chapitre IV. Résultats et discussions

Notre travail de recherche porte sur une étude de simulation des propriétés physiques et mécaniques des céramiques dentaires à partir de leurs différentes phases cristallines. Les résultats obtenus dans ce cadre sont présentés et interprétés dans ce chapitre qui s'organise comme suit : dans la partie IV.1, nous présentons les résultats de la caractérisation structurale des échantillons par la diffraction des rayons X, et dans le paragraphe IV.2, les propriétés physiques et mécaniques simulées à savoir, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques sont présentées et analysées. Une conclusion est tirée dans la dernière section.

### IV.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'un des moyens les plus adaptés pour mettre en évidence les différentes phases qui peuvent exister dans un matériau, car elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin.

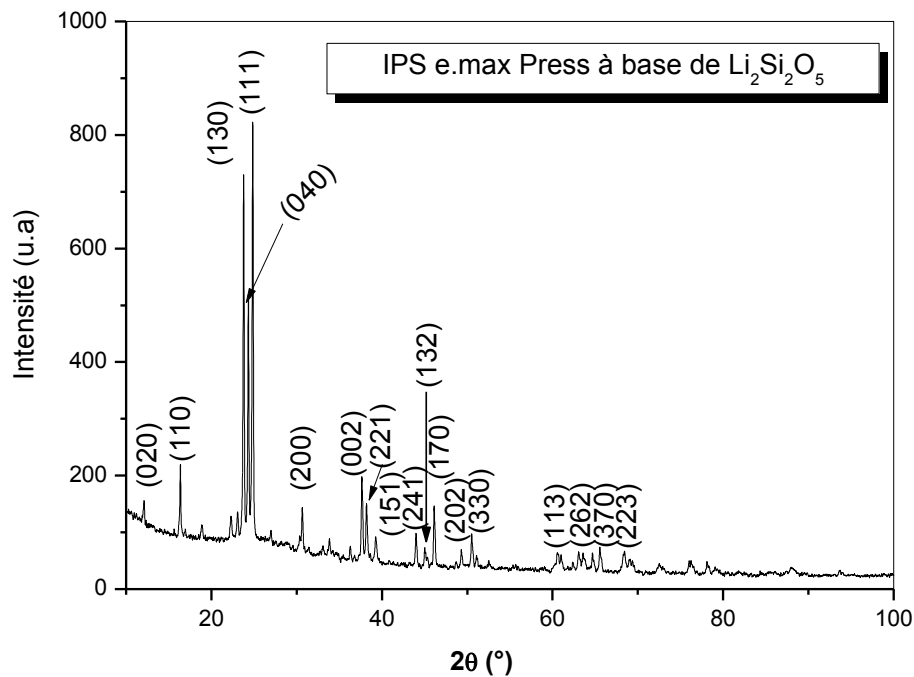
Le dépouillement des spectres enregistrés et l'indexation des pics de diffraction correspondant aux différentes phases constituant nos échantillons sont faits à l'aide des fichiers ICDD (International Centre for Diffraction Data).

#### IV.1.1. Caractérisation structurale de système IPS e.max Press

L'analyse par DRX de l'échantillon de système IPS e.max Press est indiquée sur la figure IV.1. Le résultat d'analyse montre l'existence d'une série de pics de différentes intensités et les plus caractéristiques sont situés à :  $2\theta=23.76^\circ$ ,  $2\theta=24.42^\circ$  et  $2\theta=24.90^\circ$ . Par comparaison avec les données de la fiche ICDD (82-2396 [120]), ces pics correspondent aux plans : (130), (040) et (111), respectivement, sont reliés à la présence d'une phase cristalline principale qui est le disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). L'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire que les cristallites de disilicate de lithium possèdent une structure orthorhombique avec la symétrie du groupe d'espace Ccc2 où les paramètres de maille sont :  $a=5.807\text{\AA}$  ;  $b=14.58\text{\AA}$  ;  $c=4.773\text{\AA}$ .

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que le pic (111) de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  présente l'intensité la plus grande, ce qui pourrait indiquer l'existence d'une orientation privilégiée suivant cette direction. En outre, la présence de plusieurs pics bien définis indique la bonne cristallinité de ce matériau.



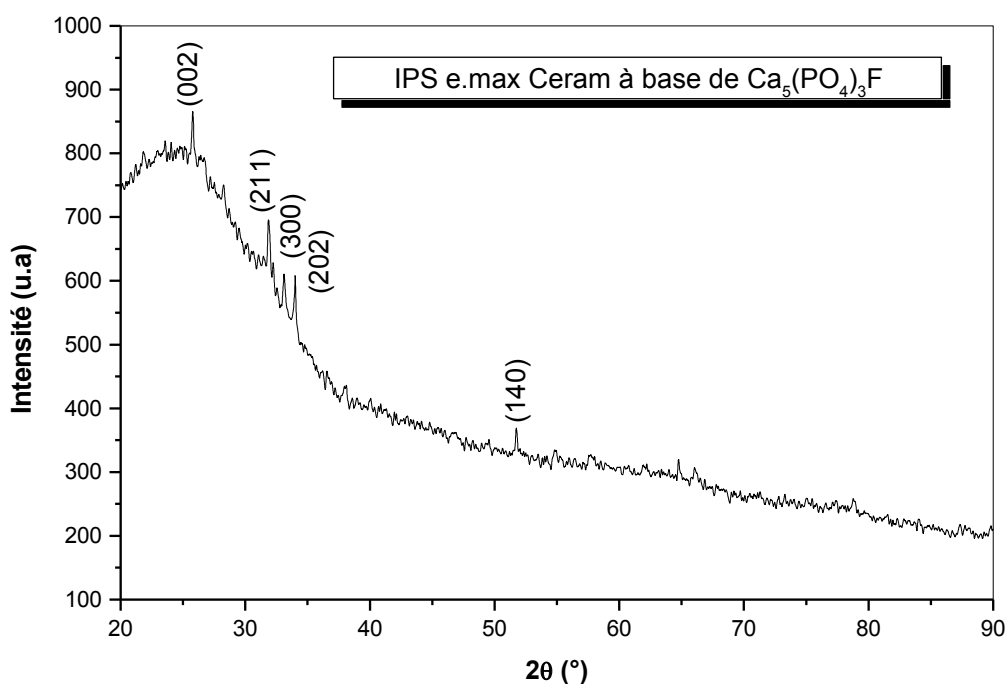


**Figure IV.1.** Spectre de DRX de l'échantillon IPS e.max Press à base de disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

#### IV.1.2. Caractérisation structurale de système IPS e.max Ceram

La figure (IV.2) illustre le spectre de diffraction de l'échantillon IPS e.max Ceram à base de fluorapatite. On observe en plus de la phase amorphe, la présence de pics de diffraction localisés à  $2\theta$  :  $25.83^\circ$ ,  $31.87^\circ$ ,  $33.10^\circ$ ,  $34.07^\circ$  et  $51.73^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (002), (211), (300), (202) et (140) sont attribués aux cristallites de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  qui cristallise dans une structure hexagonale du groupe d'espace  $P6_3/m$  dont les paramètres de maille sont :  $a = b = 9.397\text{\AA}$  ;  $c = 6.878\text{\AA}$  [121].

Par ailleurs, la présence de nombre insuffisant de pics diffractés témoigne de la faible cristallinité de ce matériau. De plus, l'absence des pics intenses dans ce spectre indique que les cristallites de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ont une orientation aléatoire.



**Figure IV.2.** Spectre de diffraction des RX de l'échantillon IPS e.max Ceram à base de fluoroapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

#### IV.1.3. Caractérisation structurale de système In-Ceram Spinelle

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon In-Ceram Spinelle est représenté sur la figure IV.3. À partir de ce spectre on peut remarquer que ce système est principalement cristallin avec des pics de diffractions bien définis dont les plus spécifiques sont situés à  $2\theta$  :  $18.98^\circ$ ,  $31.32^\circ$ ,  $36.83^\circ$ ,  $44.77^\circ$ ,  $59.45^\circ$  et  $65.21^\circ$ . Une comparaison avec les fichiers standards ICDD a montré que ces pics sont attribués respectivement aux réflexions des plans (111), (220), (311), (400), (511) et (440) des cristallites de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (ICDD N° 86-2258). Le paramètre de maille moyenne calculé à travers la relation :  $a = d_{hkl} \times \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ , en utilisant les pics les plus intenses (311), (400) et (440) est trouvé égal à  $8.0886 \text{ \AA}$ . Cette valeur concorde bien avec celle ( $8.088 \text{ \AA}$ ) rapportée dans la fiche ICDD (86-2258) [122].

D'autre part, nous pouvons remarquer que les cristallites de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont une orientation préférentielle suivant le plan (311).

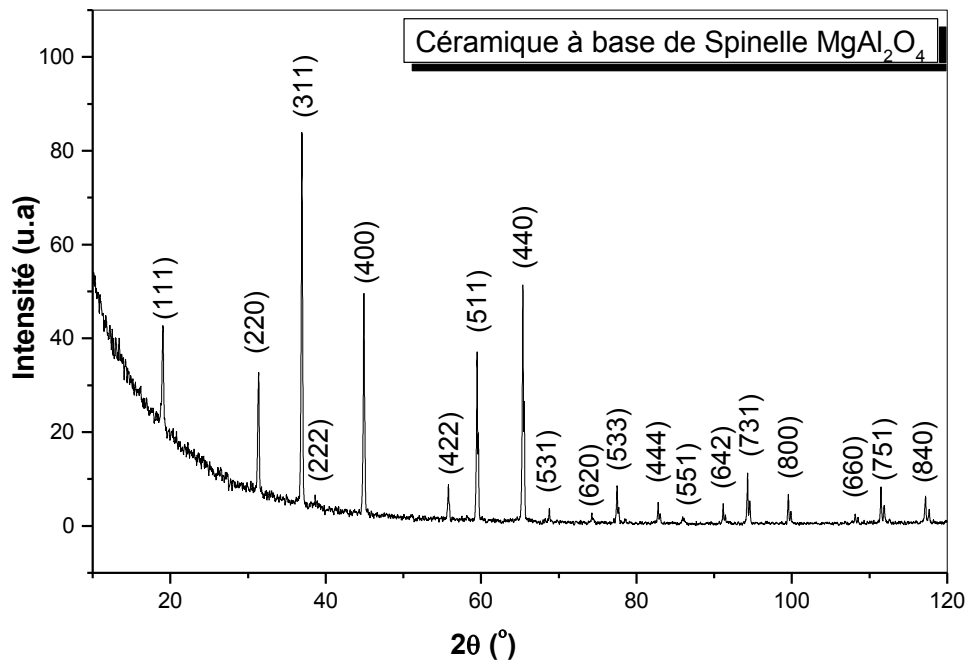


Figure IV.3. Spectre de diffraction des RX de l'échantillon In-Ceram Spinnelle.

## IV.2. Etude des propriétés physiques et mécaniques des phases cristallines

### IV.2.1. Introduction

Les systèmes IPS e.max sont des vitrocéramiques poly-cristallins bi-phasiques, constitués d'une phase amorphe dans laquelle des particules cristallisées, appelées cristallites, sont dispersées ; leur nature, leur nombre et leur taille contrôlent les propriétés finales du matériau (propriétés physiques, mécaniques, thermodynamiques,...ect). Depuis leurs apparences, plusieurs études expérimentales ont été effectuées pour déterminer les propriétés de ces matériaux. Albakry et al. [62, 69] ont étudié les propriétés d'une vitrocéramique à base de disilicate de lithium, et rapportés les valeurs de 3.3 MPa m<sup>1/2</sup>, 440 MPa, 91 GPa et 5.5 GPa pour la résistance à la rupture, la résistance en flexion, module d'élasticité et dureté de Vickers, respectivement. Les constantes élastiques, dureté de Vickers et la résistance à la rupture d'une vitrocéramique de disilicate de lithium ont été examinées par Denry et Holloway [123]. D'après ces études expérimentales et d'autres [55, 68], il semble que la composition et les propriétés de la structure des cristallites sont des facteurs importants pour évaluer les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux. Néanmoins, aucune étude théorique ni expérimentale n'a été faite jusqu'à maintenant sur les propriétés des cristallites afin de mieux comprendre le comportement physique et mécanique de ces matériaux. Dans ce contexte,

une étude théorique a été effectuée dans le présent travail, sur les propriétés des cristaux qui constituent les phases cristallines des systèmes céramiques dentaires.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques. Afin d'examiner les propriétés ci-dessus, une étude ab-initio (méthode de premier principe) a été adoptée, en utilisant la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### IV.2.2. Détail de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués au moyen du code CASTEP [115, 116]. C'est un code basé sur la DFT [91, 92], qui utilise la méthode du pseudo-potential et ondes planes pour calculer les énergies de l'état fondamentale des systèmes atomiques. La méthode du pseudo-potential est une approximation de la méthode tous électrons. Elle est basée sur le fait bien connu que les électrons de valence sont responsables de la plupart des propriétés physico-chimiques des matériaux. On est donc tenté de simplifier la description d'atomes à celles des pseudo-atomes, dans lesquelles seuls les états des électrons de valence sont explicitement traités dans le calcul de self-consistent (c'est à dire, en évitant le calcul les états des électrons de cœur), ce qui réduit considérablement le coût de calcul [124]. Dans cette approche, le type du pseudo-potential utilisé est l'ultra-soft de Vanderbilt [103] avec une énergie de coupure élevée égale à 340 eV, pour plus de précision. Les interactions d'échange-corrélation ont été prises en compte en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) proposée par Perdew et Zunger [96], et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [98]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été traité par la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [109] ; après des tests de convergence, nous avons choisi un échantillonnage de 4x2x5 k-points pour la structure orthorhombique de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et 2x2x2 k-points pour la structure hexagonale de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  et la structure cubique de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . L'optimisation géométrique a été réalisée afin d'obtenir des structures relaxées (i.e, les paramètres de maille à l'équilibre) et l'énergie de l'état fondamentale des trois composés, en utilisant la technique de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno (BFGS). Cette technique fournit une manière rapide la structure de plus basse énergie avec les critères de convergence suivants : la tolérance de  $10^{-5}$  eV/atome est choisie pour l'optimisation géométrique de l'énergie totale; le maximum de la force ionique Hellmann-Feynman est à moins de  $3 \times 10^{-2}$  eV/Å; le maximum de déplacement ionique et la contrainte maximale étant à moins de  $10^{-3}$  Å et 0.05 GPa, respectivement. Les modules d'élasticités sont calculés à partir des approximations de Voigt-Reuss et Hill [125-127].

### IV.2.3. Propriétés de la phase de disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

#### IV.2.3.1. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est un point de départ très important pour la compréhension des propriétés des matériaux du point de vue microscopique.

Afin de déterminer les propriétés structurales de l'état fondamental du composé de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , tels que les paramètres de maille d'équilibre ( $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$ ) et le module de compressibilité  $B_0$ , nous avons réalisé une optimisation géométrique en fonction de la contrainte normale en minimisant l'énergie totale de la structure du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Cela se fait en effectuant un calcul self-consistent (un processus itératif) dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de maille (obtenues expérimentalement) sont ajustés de telle sorte que l'énergie totale de la structure est réduite au minimum. Le module de compressibilité  $B_0$  de l'équilibre statique (l'état fondamental) de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est obtenu par l'ajustement de l'équation d'état (EOS) de Birch-Murnaghan [128] (voir la figure IV.4):

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left[ 1 + \frac{3}{4}(4 - B'_0) \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \quad (\text{IV.1})$$

ou :  $P$  est la pression hydrostatique appliquée en fonction du volume,

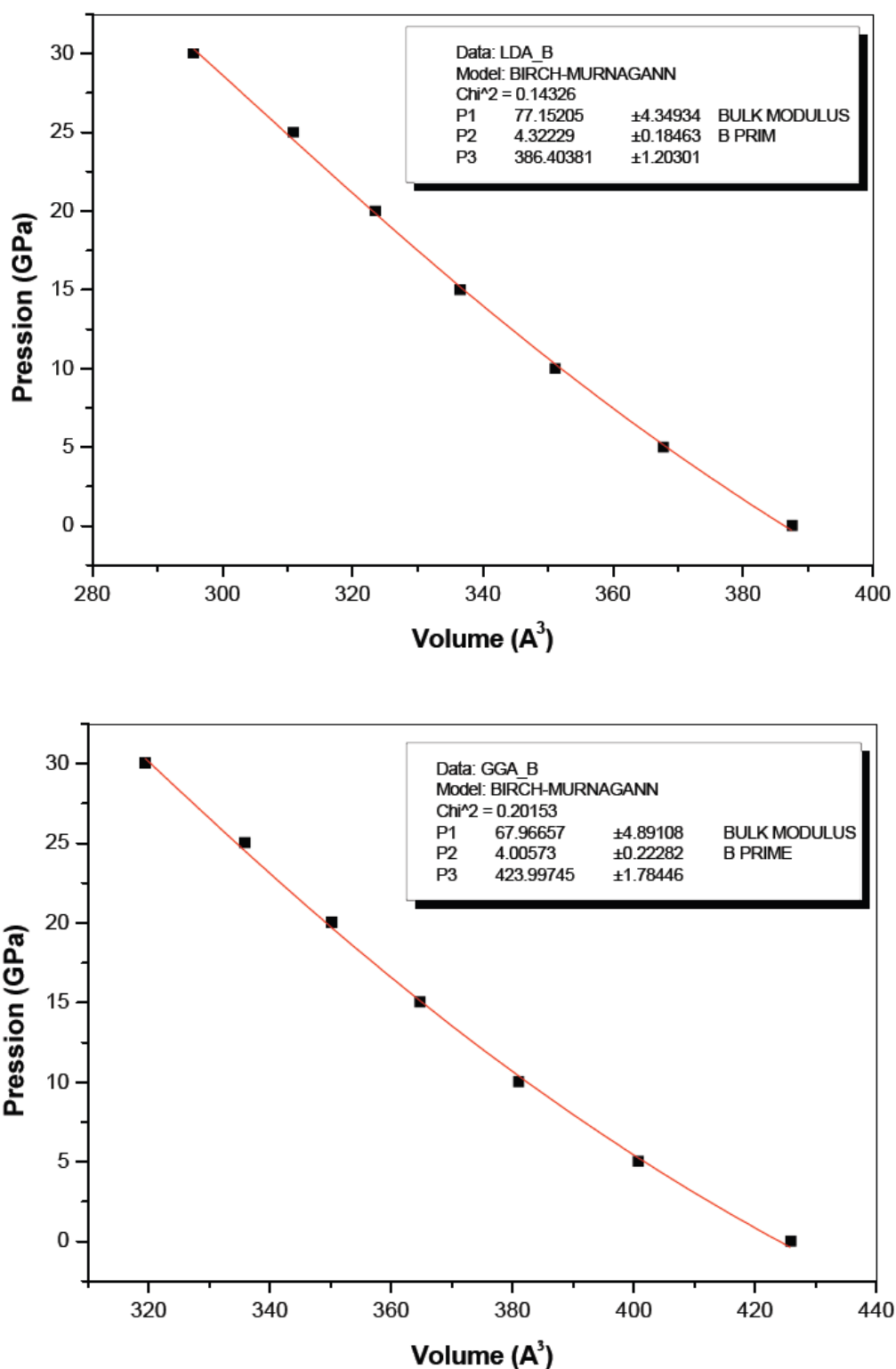
$V_0$  est le volume de la maille unitaire à l'équilibre,

$B_0$  est le module de compressibilité. Ce dernier mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. Il est donné par l'expression suivante :

$$B_0(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

$B'_0$  est sa première dérivée par rapport à la pression  $P$ .

L'optimisation structurale du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  s'effectue en utilisant les données structurales des travaux de De jong et al. [120] ainsi que ceux obtenus expérimentalement dans la section précédente (IV.1.1) ; elles sont listées dans les deux tableaux (IV.1 et IV.2). Dans le tableau (IV.2), nos résultats de paramètres d'équilibre et le module de compressibilité obtenus à partir des calculs de LDA aussi bien de GGA sont regroupés et comparés avec certaines valeurs expérimentales disponibles dans la littérature [120].



**Figure IV.4.** L'ajustement de l'équation d'état (EOS) pour le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en utilisant la LDA et GGA.

Composé : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$							
Groupe d'espace: Orthorhombique Ccc2 ( $n^\circ=37$ ), $Z=4$ .							
Avant optimisation <sup>a</sup>				Après optimisation <sup>b</sup>			
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Li	0.8484	0.9418	0.510	Li	0.8494	0.9434	0.5050
Si	0.3448	0.8515	0.5075	Si	0.3432	0.8528	0.5070
O1	0.1703	0.9278	0.5978	O1	0.1668	0.9292	0.6050
O2	0.5924	0.8623	0.6716	O2	0.5943	0.8639	0.6712
O3	0.25	0.75	0.5639	O3	0.25	0.75	0.5611

<sup>a</sup> Les positions atomiques selon les travaux de De Jong et al. [120] ; <sup>b</sup> Présent travail [129].

**Tableau IV.1.** Les positions atomiques avant et après l'optimisation de la structure orthorhombique de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Composé : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$a_0(\text{Å})$	$b_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$
<b>notre présent travail [129]</b>					
(LDA)	5.708(7)	14.401(7)	4.712(9)	387.48	77.152
(GGA)	5.920(9)	14.800(2)	4.858(2)	425.73	67.966
(Exper) <sup>a</sup>	5.807	14.582	4.773	404.2	-

<sup>a</sup>Valeurs expérimental [120].

**Tableau IV.2.** Les propriétés structurales de l'état fondamental de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales.

Dans la comparaison avec les données expérimentales, nos calculs de paramètres de maille d'équilibre ( $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$ ) et le volume par unité de cellule  $V_0$ , sont en bon accord avec l'expérience. On peut noter que les paramètres de maille d'équilibre estimés théoriquement par le calcul dans l'approximation LDA sont légèrement sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales (à moins de 1.7%, 1.24%, 1.27%, pour  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$ , respectivement) et légèrement surestimés, comparativement à notre calcul dans l'approximation GGA (à moins de 1.94%, 1.49% et 1.78%). Cela dû au fait que la GGA donne une valeur d'énergie légèrement supérieure à celui en utilisant la

LDA. En ce qui concerne nos résultats du module de compressibilité, on n'a pas pu les comparer avec les résultats d'autres travaux expérimentaux ou théoriques par absence de ces derniers. De ce fait, nous pensons que cette partie de travail pourra servir à des futures études théoriques ou expérimentales et ouvre de nouvelles perspectives de recherche.

La détermination de la stabilité structurale des phases cristallines a une grande importance pour comprendre le comportement thermodynamique des vitrocéramiques. Afin d'évaluer la stabilité structurale de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , nous avons calculé leur enthalpie de formation. Ce dernier est considéré comme le meilleur indicateur de la stabilité des matériaux. En général, l'enthalpie de formation plus négative correspond à la bonne stabilité du matériau. L'enthalpie de formation de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est donnée par la relation suivante :

$$\Delta H_f(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5) = E_{tot}(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5) - n \left[ 2E(\text{Li}) + 2E(\text{Si}) + \frac{5}{2}E(\text{O}_2) \right] \quad (\text{IV.3})$$

où  $\Delta H_f(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$  est l'enthalpie de formation,  $E_{tot}$  est l'énergie totale par unité de cellule du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $E(X=\text{Li}, \text{Si})$  représente l'énergie totale par atome de l'élément pure X,  $E(\text{O}_2)$  est l'énergie totale de la molécule  $\text{O}_2$ , et finalement  $n$  est le nombre d'unités formulaires  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  contenant un cristal ( $n=4$  pour le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

La valeur de l'enthalpie de formation calculée dans le cadre de l'approximation GGA ainsi que les énergies totales du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et l'élément X, sont regroupées dans le tableau **IV.3**. À notre connaissance, l'enthalpie de formation de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  n'a pas été mesurée ou encore calculée jusqu'à présent. Par conséquent, notre valeur est considérée comme une quantité théorique prédictive et elle sera certainement une information importante à la communauté scientifique. Comme le montre le tableau **IV.3**, la négativité de la valeur calculée de l'enthalpie de formation signifie que la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est énergétiquement plus stable.

Composé : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$					
$E_{tot}(\text{eV})$	$E(\text{Li})$	$E(\text{Si})$	$E(\text{O}_2)$	$\Delta H_f(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta H_f(\text{KJ.mol}^{-1}/\text{atome})$
-11167.27	-189.96	-107.25	-877.02	-1871.135	-51.976

**Tableau IV.3.** Calcul des énergies totales (en eV) et l'enthalpie de formation de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (la conversion de (eV/atome) au ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) est  $\approx 96.5 \times N$ , où  $N$  est le nombre d'atomes par unité de cellule ; rappelons que  $N$  égal à 36 pour  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) [130].



**VI.2.3.2. Propriétés élastiques**

Les propriétés élastiques sont définies par le comportement des matériaux capables de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées. La connaissance des propriétés élastiques joue un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques d'un matériau. Sa stabilité élastique est représentée non seulement par son module de compressibilité B mais également par ses constantes élastiques  $C_{ij}$ ; quantités microscopiques reliant les contraintes aux déformations dans un solide [131].

Le comportement élastique des matériaux soumis à des forces appliquées est généralement bien décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, parmi lesquels la loi de Hook [132]. Cette loi permet d'établir assez facilement des relations entre les forces décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elle s'applique, et les réponses en terme de changements relatifs en dimension ou en forme appelées déformations, et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte/ déformation est appelé module élastique (la loi de Hook):

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \text{ où } i, j, k, l = 1 \text{ à } 3 \tag{IV. 4}$$

En notation contracté de Voigt la relation (IV.4) s'écrit :

$$\sigma_j = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \text{ où } i, j = 1 \text{ à } 6 \tag{IV. 5}$$

où  $C_{ij}$  sont les modules élastiques (habituellement appelés les constants élastiques);  $\sigma$  et  $\varepsilon$  représentent respectivement les contraintes et les déformations subies par le matériau, définies par des tenseurs symétriques avec six composants indépendants :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{IV. 6}$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2} \varepsilon_6 & \frac{1}{2} \varepsilon_5 \\ \frac{1}{2} \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2} \varepsilon_4 \\ \frac{1}{2} \varepsilon_5 & \frac{1}{2} \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \tag{IV. 7}$$

L'avantage de cette notation introduite par Voigt [133] est de faciliter l'écriture du tenseur  $C_{ijkl}$  d'ordre 4. Cependant pour  $\varepsilon$ , un facteur  $\frac{1}{2}$  doit être introduit pour compenser les doubles comptages. On peut alors écrire la relation (IV.5) sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 8})$$

Le nombre totale de constantes élastiques est 36, et la relation  $C_{ijkl} = C_{klij}$  permet de réduire ce nombre à seulement 21 constantes. Afin de simplifier au maximum la manipulation du tenseur élastique, les symétries des cristaux vont permettre de réduire encore ce nombre. Dans le cas des systèmes à symétrie orthorhombique, le tenseur élastique est caractérisé par 9 constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$ , les autres composantes sont nulles. Les trois premières constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$  représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  (i.e., suivant les axes principaux  $a$ ,  $b$  et  $c$ ). D'autre part les six constantes élastiques qui restent  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$  définissent les résistances aux contraintes de cisaillement. Ces constantes élastiques nous permettent ainsi de comprendre les propriétés mécaniques du matériau.

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques de la phase cristalline de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , nous avons calculé les constantes élastiques d'un monocristal orthorhombique de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  par l'application de petites contraintes à la maille à l'équilibre, puis nous avons déterminé les changements résultants dans l'énergie totale. L'énergie interne d'un cristal sous contrainte, fonction de son volume et du tenseur de déformation  $E(V, \delta)$ , peut être exprimée par un développement de Taylor en fonction des puissances du paramètre de distorsion  $\delta$ , en considérant sa valeur initiale (i.e. en statique, sans contrainte)  $E(V_0, 0)$  [132, 134], soit:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \xi_j \right) + O(\delta^3). \quad (\text{IV. 9})$$

Dans cette équation,  $V$  correspond au volume contraint de la maille,  $V_0$  à son volume initial,  $\tau_i$  à un élément du tenseur des contraintes appliquées. Le facteur  $\xi_i$ , prend la valeur 1 si l'indice  $i$  est égal à 1, 2, ou 3, et la valeur 2 si le nombre est égal à 4, 5 ou 6. Les neuf constantes élastiques sont identifiées à travers cette équation en utilisant neuf tenseurs de contraintes et par conséquent neuf matrices de distorsions (déformations dues aux contraintes). Dans le présent travail, nous avons tenu compte seules des petites distorsions afin de rester en dessous de la limite élastique du cristal. Les matrices de distorsions utilisées sont décrites dans les travaux de Ravindran et al. [134]. Les trois premières constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  ont été obtenues par les matrices de distorsions  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$ , respectivement :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad D_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV.10})$$

Les énergies correspondant aux ces distorsions orthorhombiques à volume non conservé sont données par les expressions suivantes :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_1 \delta + \frac{C_{111}}{2} \delta^2 \right); \quad E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_2 \delta + \frac{C_{222}}{2} \delta^2 \right) \text{ et}$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_3 \delta + \frac{C_{333}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{IV.11})$$

Pour le calcul des constantes élastiques de cisaillement  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$ , nous avons utilisé les matrices de distorsions monocliniques à volume conservé  $D_4$ ,  $D_5$  et  $D_6$ , respectivement :

$$D_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{\delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \\ 0 & \frac{\delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix}; \quad D_5 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & \frac{\delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \\ 0 & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix};$$

$$D_6 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{\delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.12})$$

et les énergies associées aux  $D_4$ ,  $D_5$  et  $D_6$  peuvent s'écrire comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_4\delta + 2C_{44}\delta^2); \quad E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_5\delta + 2C_{55}\delta^2) \text{ et}$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_6\delta + 2C_{66}\delta^2) \quad (\text{IV.13})$$

Enfin, les constantes  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$  sont calculées au moyen de types de distorsions orthorhombiques à volume conservé  $D_7$ ,  $D_8$  et  $D_9$ , respectivement :

$$D_7 = \begin{pmatrix} \frac{1 + \delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1 - \delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix}; \quad D_8 = \begin{pmatrix} \frac{1 + \delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1 - \delta}{(1 - \delta^2)^{\frac{1}{3}}} \end{pmatrix};$$

$$D_9 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

Les énergies correspondant aux distorsions  $D_7$ ,  $D_8$  et  $D_9$  sont :

$$\begin{aligned} E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[ (\tau_1 - \tau_2)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\delta^2 \right]; \\ E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[ (\tau_1 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})\delta^2 \right]; \\ E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[ (\tau_2 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})\delta^2 \right] \quad (\text{IV.15}) \end{aligned}$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en phase orthorhombique à partir des deux approximations LDA et GGA sont présentées sur le tableau **IV.4**. Il est connu que l'approximation GGA sous-estime les modules d'élasticités par contre l'approximation LDA surestime ces modules. D'après les valeurs des constantes élastiques, on peut constater que le composé de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est caractérisé par une grande résistance à la compression comparée à la résistance du cisaillement et que sa rigidité suivant la direction [010] est plus élevée par rapport aux deux directions [100] et [001] ( $C_{22} > C_{33} > C_{11}$ ).

Par ailleurs, selon les critères de stabilité mécanique des constantes élastiques de la structure orthorhombique [135]:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{22} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{55} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$ ,  $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$ , nous pouvons constater que les constantes élastiques calculées satisfassent toutes ces conditions de stabilité, ce qui indique que la phase orthorhombique de disilicate de lithium est stable contre les déformations élastiques.

Composé: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
<b>notre présent travail</b>									
(LDA)	132.62	180.92	144.52	43.15	71.71	59.45	56.14	36.53	28.70
(GGA)	109.33	147.61	142.40	37.59	66.22	57.70	49.87	32.16	25.76

**Tableau IV.4.** Calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [129].

À partir de la détermination des constantes élastiques, il est possible de calculer d'autres paramètres macroscopiques comme les modules de cisaillement ( $G$ ) et de Young ( $E$ ) ainsi que le coefficient de

Poisson( $\nu$ ) qui sont des paramètres très importants pour la compréhension du comportement mécanique d'un matériau. Pour des cristaux orthorhombiques, ils sont liés aux constantes élastiques selon l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [125-127] par les relations suivantes [136]:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV.16})$$

où : $G_R$  et  $G_V$  représentent les modules de cisaillement de Reuss et Voigt, respectivement :

$$G_R = 15 \left\{ 4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})] / \Delta + 3 \left[ \left( \frac{1}{C_{44}} \right) + \left( \frac{1}{C_{55}} \right) + \left( \frac{1}{C_{66}} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (\text{IV.17})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{IV.18})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV.19})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV.20})$$

avec :  $B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{IV.21})$

où :  $B_V$  et  $B_R$ , les modules de compressibilité de Voigt et Reuss, respectivement :

$$B_V = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (\text{VI.22})$$

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \quad (\text{IV.23})$$

$\Delta$  est défini comme étant :

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)$$

Les modules d'élasticité polycristallins calculés à partir des constantes élastiques sont listés dans le tableau IV.5. Il est important de souligner que, à notre connaissance, la littérature scientifique ne dispose d'aucun résultat concernant les valeurs expérimentales et théoriques des constantes et modules élastiques pour la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , ce qui nous conduit à considérer nos résultats comme des critères de comparaison pour d'éventuelles recherches expérimentales et théoriques. Cependant, il existe plusieurs mesures expérimentales rapportées sur des vitrocéramiques contenant d'environ 70% la phase cristalline de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [55, 62, 123]. À titre de comparaison et en raison de l'absence des données expérimentales et théoriques, nous comparons nos résultats avec ces mesures expérimentales. D'après le tableau IV.5, on peut observer clairement que les valeurs prédites par nos calculs sont quelque peu différents des valeurs expérimentales. Les modules d'élasticités calculés (modules de cisaillement et de Young) sont

surestimés par rapport aux valeurs expérimentales à moins de ~ **30** à **35%** en utilisant le calcul LDA et à moins de ~ **16** à **20%** en utilisant la GGA, tandis que, le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est sous-estimé de ~**10** à **23%** par rapport à celles de l'expérience. Cette différence a été prévue en raison de la présence de plusieurs facteurs, tels que la matrice amorphe résiduelle et la texture poly-cristalline des échantillons qui ont un impact significatif sur l'évaluation des propriétés des vitrocéramiques. Il est intéressant de noter que, les valeurs calculées en utilisant la GGA sont les plus proches à celles de l'expérience que les valeurs calculées en utilisant la LDA. Cela dû au fait que, l'approximation GGA prend en compte l'inhomogénéité de la densité de charge électronique. Nous avons également comparé les propriétés élastiques de notre composant avec d'autres composants qui sont les principaux cristaux formant l'émail dentaire, à savoir, l'hydroxyapatite (HAp), fluorapatite (FAP) (sera traité en détail dans la partie IV.2.4) et carbonatapatite (CAp), de formules chimiques,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ , respectivement. Les propriétés élastiques de ces composés illustrées dans le même tableau (**IV.5**) ont été calculées par des méthodes ab-initio basées sur la DFT. Il est évident que les modules de Young et de cisaillement de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  sont plus élevés que ceux des autres composants, tandis que le module de compressibilité obtenu par le calcul GGA est inférieur à ceux de HAp et FAp, pendant qu'il est supérieur à CAp. Par conséquent, selon ces comportements mécaniques, le disilicate de lithium est plus rigide par rapport aux autres composés (rappelons que, le module de compressibilité ne donne aucune indication sur la dureté des matériaux).

En outre, pour prédire les propriétés mécaniques telles que la ductilité et la fragilité des matières solides, certaines relations ont été proposées. Pugh [137] a proposé une relation simple qui relie empiriquement les propriétés plastiques des matériaux avec leurs modules d'élasticités par la relation  $B/G$ , d'où le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique, tandis que le module de compressibilité  $B$  représente leur résistance à la fracture. Le rapport élevé de  $B/G$  est associé à la ductilité, alors qu'une valeur faible correspond à la fragilité du matériau. La valeur critique qui sépare le matériau ductile et fragile est d'environ **1.75**, c'est à dire, si  $B/G > 1.75$ , le matériau a un comportement ductile, par ailleurs, le matériau est fragile. Le rapport calculé de  $B/G$  pour le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est égal à **1.376 (1.356)** en utilisant la LDA (GGA), ce qui indique que la phase de disilicate de lithium est de nature fragile. D'autre part, Frantsevich et al. [138], ont proposé d'établir une distinction fragilité et ductilité par la valeur du rapport de Poisson ( $\nu$ ). Selon Frantsevich, la valeur critique du rapport de Poisson ( $\nu$ ) d'un matériau est  $1/3$ . Si  $\nu < 1/3$ , le matériau a un comportement fragile, autrement, le matériau a un comportement ductile. Du point de vue, le rapport de Poisson ( $\nu$ ) de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  indique également le caractère de fragilité de ce matériau.

La dureté est une autre propriété mécanique qui est étroitement liée à la rigidité des matériaux. Elle est définie comme la résistance d'un matériau à la déformation permanente telle que l'indentation, l'usure et l'abrasion. Plus la dureté du matériau est élevée, plus sa résistance à la déformation. En général, la dureté est liée aux propriétés élastiques et plastiques d'un matériau. Pour les matériaux poly-cristallins, la dureté peut être prédite par une équation semi-empirique relativement simple basée sur le rapport de module de Pugh ( $k = G/B$ ) et le module de cisaillement ( $G$ ), donnée comme suit [139]:

$$H_V = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (\text{IV. 24})$$

où  $H_V$  désigne la dureté de Vickers (GPa). Les valeurs calculées de la dureté de la phase cristalline de disilicate de lithium, en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont inscrites dans le tableau IV.5. Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a aucune donnée disponible sur cette propriété pour cette phase dans la littérature ; les valeurs obtenues sont considérées purement prédictives et nous espérons que les futurs travaux expérimentaux vérifieront la validité de nos résultats. Cependant, les valeurs de la dureté prédites par nos calculs sont relativement supérieure en comparaison avec les résultats expérimentaux rapportés dans les références [55, 69, 123, 140]. Cela dû au fait que, les mesures de la micro-dureté dépendent aussi des caractéristiques spécifiques de l'échantillon telles que, la taille des grains, leur morphologie et les défauts existants, qui ont un impact significatif sur l'évaluation de la dureté des matériaux.

De plus, le calcul des constantes élastiques nous a permis aussi de mesurer le degré d'anisotropie élastique de cette phase. Cette grandeur mécanique est un facteur important car il est fortement corrélé avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [141]. Il est donc important de calculer l'anisotropie élastique d'un matériau afin de comprendre ces propriétés et de trouver des mécanismes qui permettront d'améliorer leur durabilité. Afin de quantifier l'anisotropie élastique de la phase cristalline  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , nous avons calculé les facteurs d'anisotropies de cisaillement ( $A$ ) en utilisant les relations suivantes [134]:

Le facteur d'anisotropie de cisaillement pour les plans de cisaillement  $\{100\}$  entre les directions  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$  est donné comme suit:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{IV. 25})$$

Pour les plans de cisaillement  $\{010\}$  entre les directions  $\langle 101 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$  est donné par :

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{IV. 26})$$

Pour les plans de cisaillement {001} entre les directions <110> et <010> est donné par :

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{IV.27})$$

Les valeurs calculées des facteurs d'anisotropie de cisaillement en utilisant la LDA et GGA sont présentées dans le tableau IV.5. Pour un matériau isotrope les facteurs  $A_1$ ,  $A_2$ , et  $A_3$  doivent être égaux à un, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité est une mesure de degré d'anisotropie élastique possédée par le matériau. Nous remarquons que les valeurs calculées sont relativement proches de l'unité, ce qui signifie que la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est caractérisée par une faible anisotropie et par conséquent, elle possède une faible probabilité pour développer des microfissures ou des défauts de structure durant le processus de leur croissance.

Matériaux	$G$	$B$	$E$	$\nu$	$B/G$	$H_V$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
<b><math>\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5</math> : nos calculs (LDA)</b>	56.046 <sup>a</sup>	77.155 <sup>a</sup>	135.362 <sup>a</sup>	0.207 <sup>a</sup>	1.376 <sup>a</sup>	11.50	0.845 <sup>a</sup>	1.070 <sup>a</sup>	1.181 <sup>a</sup>
	(GGA)	50.126 <sup>a</sup>	67.966 <sup>a</sup>	120.704 <sup>a</sup>	0.204 <sup>a</sup>	1.356 <sup>a</sup>	10.83 <sup>b</sup>	0.802 <sup>a</sup>	1.110 <sup>a</sup>
<b>Vitrocéramique à base <math>\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5</math> (Exper)</b>	42.6 <sup>c</sup>	-	104.2 <sup>c</sup>	0.269 <sup>c</sup>	-	5.77 <sup>c</sup> 8.4 <sup>*</sup>	-	-	-
<b>Vitrocéramique IPS e.maxPress (Exper)</b>	-	-	100 <sup>d</sup>	0.23 <sup>e</sup>	-	5.9 <sup>d</sup> 5.5 <sup>f</sup>	-	-	-
<b>HAp (Théorie)</b>	39.3 <sup>g</sup>	77 <sup>g</sup>	100.75 <sup>g</sup>	0.282 <sup>g</sup>	1.96 <sup>g</sup>	-	-	-	-
<b>FAp (Théorie)</b>	39.2 <sup>g</sup>	81 <sup>g</sup>	101.26 <sup>g</sup>	0.291 <sup>g</sup>	2.06 <sup>g</sup>	-	-	-	-
<b>CAp (Théorie)</b>	31.55 <sup>h</sup>	60.8 <sup>h</sup>	80.69 <sup>h</sup>	0.279 <sup>h</sup>	1.92 <sup>h</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup>Référence [129] ; <sup>b</sup>Référence [130] ; <sup>c</sup>Référence [123] ; <sup>d</sup>Référence [55] ; <sup>e</sup>Référence [62] ; <sup>f</sup>Référence [69] ; <sup>g</sup>Référence [142] ; <sup>h</sup>Référence [143]. \*Référence [140].

**Tableau IV.5.** Calcul des modules de cisaillement ( $G$ ) et de Young ( $E$ ) (en GPa), le coefficient de Poisson( $\nu$ ), le rapport  $B/G$ , dureté de Vickers ( $H_V$ ) (en GPa) et les facteurs d'anisotropie de cisaillement ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ ) de la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.



### IV.2.3.3. Propriétés électroniques

Toutes les propriétés physico-chimiques d'un solide sont en effet reliées de manière directe ou indirecte à sa structure électronique. La connaissance de celle-ci permet d'avoir des informations sur le type de liaisons chimiques qui s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés électroniques, optiques et structurales.

Dans cette partie, on va présenter les résultats de notre étude relatifs à la structure électronique de disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), via le calcul de la structure de bandes d'énergie (BS) et la densité d'états (DOS). La structure de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est calculée à un volume d'équilibre (paramètres de maille d'équilibre) en utilisant l'approximation (GGA). Le résultat est représenté dans la figure **IV.5**. Nous constatons clairement qu'il y'a un grand gap d'énergie près du niveau de Fermi (fixé à l'origine des énergies) indiquant que ce composé a un caractère isolant dans son état stable. Le maximum de la bande de valence est situé au point N et le minimum de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$ . Nous concluons que notre composé a un gap indirect au point (N -  $\Gamma$ ). La valeur de l'énergie de la bande interdite (ou du gap) estimé pour le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est d'environ  $\sim 5.1$  eV.

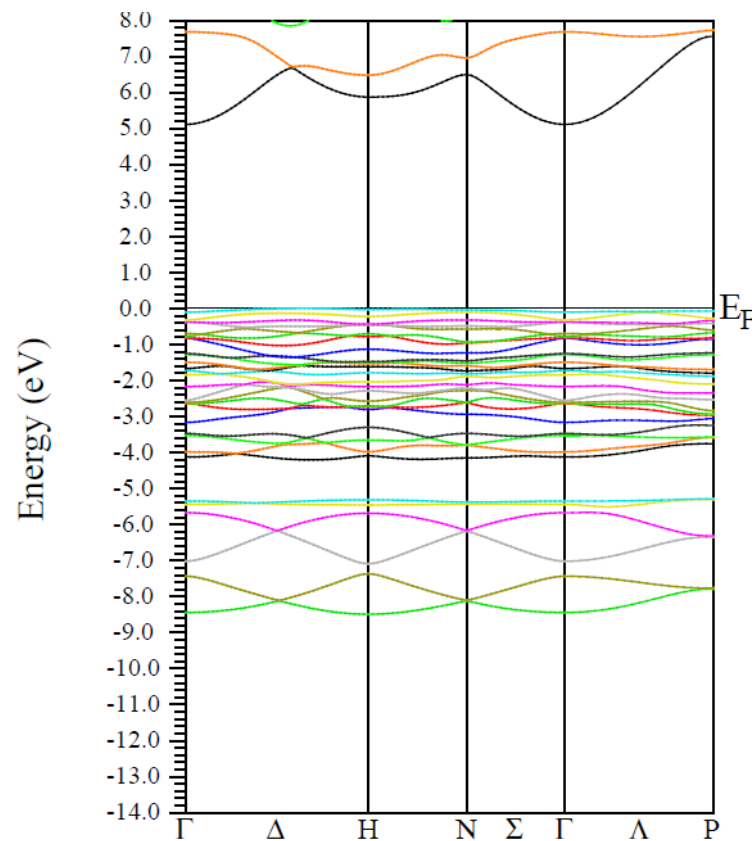
Pour élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et sa décomposition par sites et par orbitales (PDOS). Elles sont affichées dans la figure (**IV.6**) dans une gamme d'énergie de **-10 à 15** eV. La densité d'états (DOS) montre trois régions principales :

- la première région- dans le bas de la bande de valence (inférieure à **-5.0** eV)- est principalement dominée par les états Si-(s, p) avec une faible contribution des états O-2p.

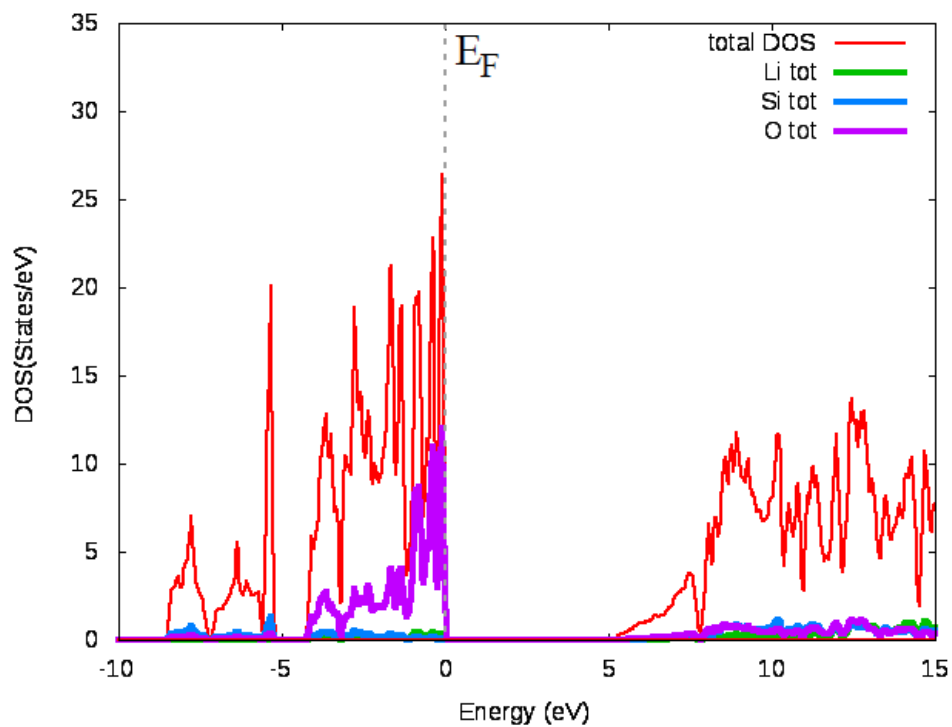
- la deuxième région- du haut de la bande de valence jusqu'au niveau de Fermi (**-5.0 à 0** eV)- est essentiellement composée par les états O-2p hybridés avec une faible quantité des états Si-(s, p) et O-2s.

- la troisième région du haut de la bande de conduction est formée par l'hybridation des états Si-(s, p), Li-2s et O-2p.

De plus, les états Si-(s, p) et O-(s, p) hybridés qui apparaissent dans la bande de valence indiquent que la force des liaisons Si-O est plus forte que celle des liaisons Li-O. Ceci est le caractère structural important de ce composé. L'analyse de la densité d'états partielle (PDOS) suggère aussi des interactions ioniques pourraient être formées entre les orbitales Si-2s, 2p et les orbitales O-2s, 2p, et des interactions covalentes entre les orbitales O-2p et les orbitales Si-3p, 3s.



**Figure IV.5.** Calcul de structure de bandes du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin [129].



**Figure IV.6.** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [129].

#### IV.2.3.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques fondamentales du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  sont présentées et discutées dans cette partie afin de fournir une bonne compréhension de la réponse optique de cette phase et leur influence sur le comportement optique de vitrocéramique.

Les propriétés optiques d'un solide peuvent être décrites en termes de sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  qui caractérise la réponse linéaire du matériau soumis à un champ électromagnétique externe, et par conséquent régit le comportement de propagation d'un rayonnement dans un milieu. Dans le cas d'un champ statique, la fonction diélectrique dépendant de la fréquence est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, est une fonction complexe donnée par :  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le milieu, qui peut être calculée à partir des éléments de matrice du moment entre les états électroniques occupés et inoccupés dans la première zone de Brillouin donnée par l'équation suivante [144]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (\text{IV. 28})$$

où  $\omega$  est la fréquence des photons incidents,  $e$  est la charge de l'électron et  $\Omega$  est le volume du cristal,  $\vec{r}$  est le vecteur de position et  $\vec{u}$  est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente,  $\psi_k^c$  et  $\psi_k^v$  sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement. La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [145, 146]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV. 29})$$

où : P implique la valeur principale de l'intégrale. La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres paramètres optiques tels que, l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité optique  $R(\omega)$  en utilisant les relations suivantes [147, 148]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 30})$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 31})$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.32})$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.33})$$

Toutes les propriétés optiques sont calculées à la constante d'équilibre de maille en utilisant l'approximation GGA pour des énergies de photons allant jusqu'à **40 eV**. La variation de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en fonction de l'énergie des photons sont présentés par la figure **IV.7**. Le spectre de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  présente un pic distingué centré à **9.3 eV** suivi par deux pics de faibles intensités situés à **11.9 eV** et **15.3 eV**, tandis que le spectre  $\varepsilon_1(\omega)$  de la partie dispersive montre un pic et un creux situés à **7.9 eV** et **12.66 eV** respectivement, dans l'intervalle d'énergie **5-17 eV**. On peut voir aussi que les parties imaginaire et réelle ne présentent aucune variation dans la zone de haute énergie (énergie supérieure à **20 eV**). Ces résultats calculés ne peuvent pas être comparés avec les mesures expérimentales car ces derniers ne sont pas disponibles jusqu'à présent.

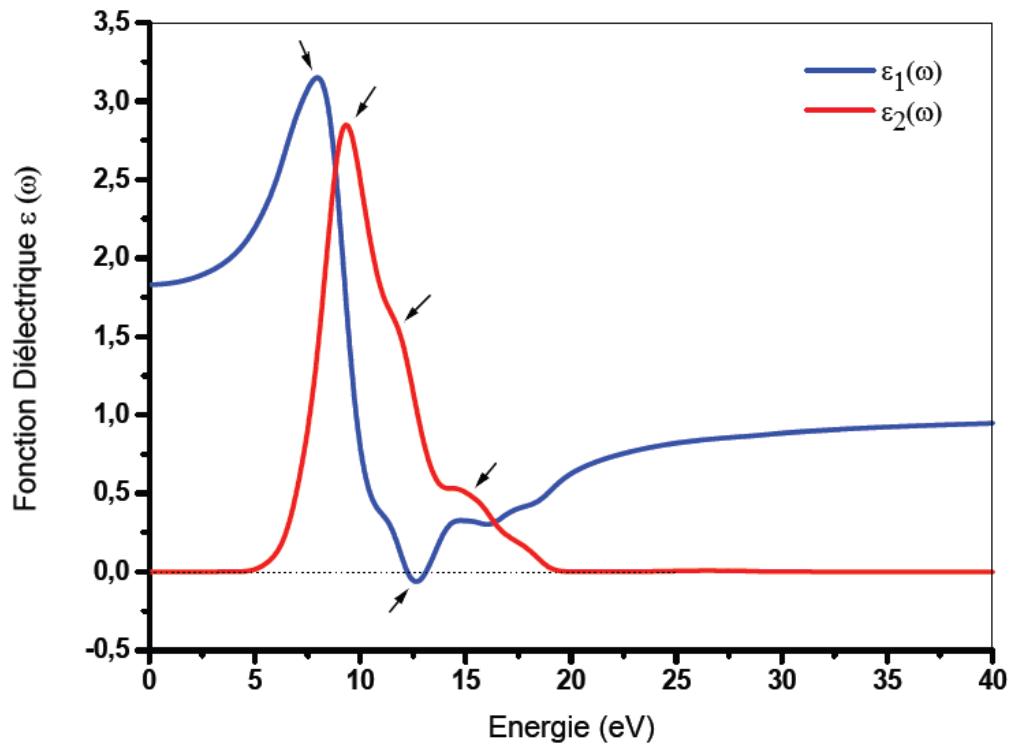
Pour donner une meilleure compréhension des principales caractéristiques de la fonction diélectrique qui est principalement liée à la structure électronique, en faisant recours aux propriétés électroniques entamées auparavant. A partir de l'analyse de la densité d'états de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  dans sa structure stable (orthorhombique Ccc2), l'origine du premier pic de la partie imaginaire provient essentiellement de la transition des électrons entre les états O-2p de la bande de valence (BV) et les états vides de Si-3p de la bande de conduction (BC). Le second et le troisième pic sont probablement attribués à des transitions électroniques interbandes entre les états O-2p (BV) et les états Li-2s (BC). Il est à noter que les pics observés dans le spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$  ne correspondent pas à une seule transition d'interbandes puisque beaucoup de transitions directes ou indirectes peuvent être trouvées dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic [149]. On remarque aussi que la valeur de la partie imaginaire est nulle à basse fréquences au-dessous de la bande interdite (énergie inférieure à **5 eV**). Ceci suggère que les photons incidents ne subissent aucune interaction avec le milieu et ils sont transmis sans aucune perte d'énergie. Le disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  se comporte donc d'une manière transparente dans cette gamme d'énergie. Concernant la partie réelle de la fonction diélectrique, la quantité physique la plus importante est la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , qui est la partie électronique, dépend fortement de la largeur de gap d'énergie. Elle est donnée par le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  près de la limite de zéro-fréquence. La valeur calculée de  $\varepsilon_1(0)$  à

l'équilibre hydrostatique du paramètre de maille de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est d'environ **1.83**. On peut voir clairement que la valeur de la partie réelle devient négative pour une énergie du photon **12.66 eV**, indiquant ainsi que ce composé possède une propriété de réflexion métallique pour cette onde électromagnétique incidente. Donc le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  peut servir comme matériau de protection contre les radiations dans les limites de cette énergie spécifique.

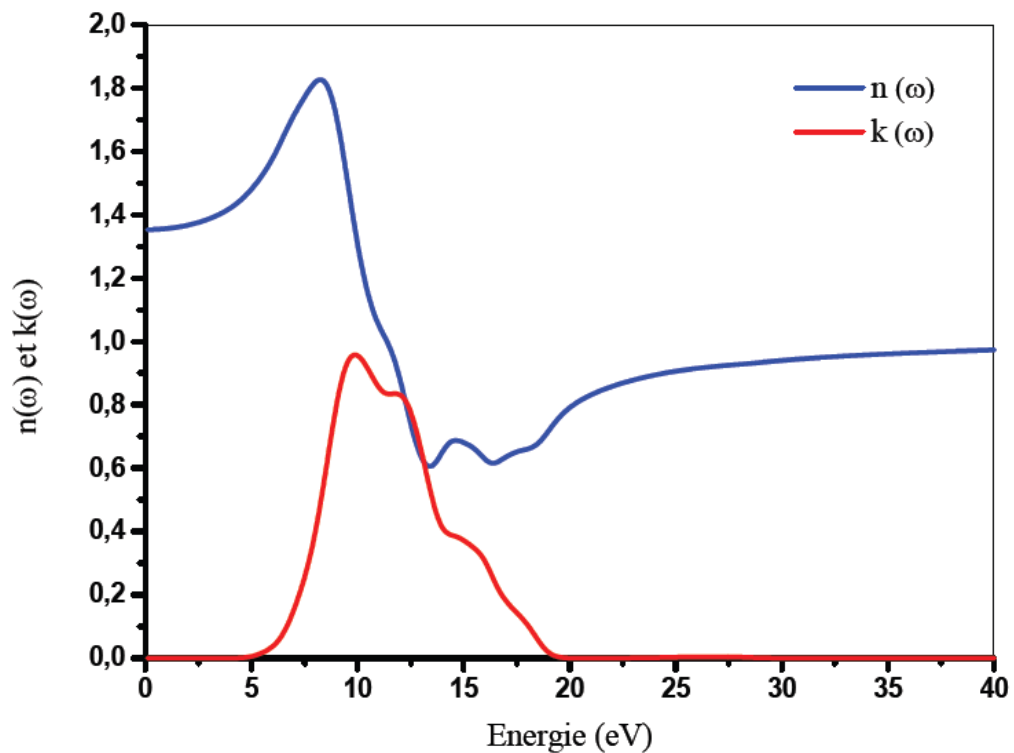
Nos calculs de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par rapport à l'énergie des photons sont affichés sur la figure **IV.8**. On peut observer que, les spectres de  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  suivent de près la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement. D'après la courbe de  $n(\omega)$ , la valeur de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  (valeur obtenue à la limite de zéro-fréquence) du composé étudié est **1.35**. On peut également calculer ce paramètre à partir de la constante diélectrique statique par la relation suivante :

$$n(0) = [\varepsilon_1(0)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.34})$$

L'indice de réfraction statique calculée à partir de cette relation est identique à celui obtenu à partir de la figure **IV.7** (c-à-d,  $n(0) = [\varepsilon_1(0)]^{1/2} = [1.83]^{1/2} = \mathbf{1.35}$ ). Les valeurs obtenues de  $n(0)$  et  $\varepsilon_1(0)$  sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune valeur expérimentale ou théorique jusqu'à présent, à l'exception de quelques valeurs mesurées pour un disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  cristallisé dans des phases métastables (c'est-à-dire des phases orthorhombiques du groupes d'espaces Cccm ( $n^\circ=66$ )[**150**] et Pbcn ( $n^\circ=60$ ) [**151**]). Nos résultats sont relativement plus proches aux résultats obtenus ci-dessus avec un écart de **12.9%** en comparaison avec les résultats expérimentaux [**150**] et de **7.6%** par rapport à la valeur théorique [**151**] (voir le tableau **IV.6**). Par conséquent, nos résultats permettent de combler le manque d'informations sur ce composé dans la phase stable. Si nous examinons les spectres de la figure **IV.8**, nous pouvons remarquer que l'indice de réfraction varie en douceur dans la gamme infrarouge-visible, ensuite augmente rapidement avec l'augmentation d'énergie pour atteindre la valeur maximale **1.83** qui correspond un pic dans l'ultraviolet à environ **8.3 eV**. Ce pic est suivi par une diminution qui atteint un niveau minimum d'environ **0.6** dans la région de haute énergie. A basse énergie dans la région de l'infrarouge-visible, le coefficient d'extinction est nul indiquant que la phase de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est en fait transparente. Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  atteint une valeur maximale d'environ **0.96** à **9.93 eV** (région ultraviolet). D'autre part, le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  peut constituer un critère important pour le phénomène de la fluorescence; plus  $k$  est grand, plus élevée sera la fluorescence. Il est clair que la courbe du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  présente une absorption très élevée dans l'ultraviolet, indiquant que le disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  pourrait être un matériau fluorescent.



**Figure IV.7.** La variation de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [130].



**Figure IV.8.** La variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [130].

Composé	Groupe d'espace	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$n(\omega)$		
				Infrarouge	Visible	UV
<b>Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nos calculs) [130]</b>	Orthorhombique (Ccc2)	1.83	1.35	1.352–1.363	1.363–1.392	1.393–1.828
<b>Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Exper)<sup>a</sup></b>	Orthorhombique (Cccm)	-	1.55	-	-	-
<b>Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Théorie)<sup>b</sup></b>	Orthorhombique (Pbcn)	1.70	-	-	-	-

<sup>a</sup> valeur expérimental [150].

<sup>b</sup> valeur théorique [151].

**Tableau IV.6.** Calcul de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n(0)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie pour la phase Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en comparaison avec d'autres travaux.

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ . Il est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. Le coefficient d'absorption est une fonction de forte fréquence, de sorte que les matériaux optiques peuvent absorber une couleur, mais pas l'autre. La figure IV.9 montre la variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  de la phase optique de disilicate de lithium Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de l'énergie des photons incidents. D'après la figure, on peut voir que l'absorption de la lumière est nulle dans la région de faible énergie. Ceci s'explique principalement par l'absence de la transition interbande en raison du caractère isolant du composé Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le seuil d'absorption commence à environ **5.1 eV**, correspondant à la transition indirecte au point (N - $\Gamma$ ) des états électroniques O-2p de la plus haute bande de valence vers les états électroniques vides Si-3p, situés au bas de la bande de conduction. Le spectre d'absorption présente trois pics situés près de **10 eV**, **12.2 eV** et **15.5 eV**. Ces pics observés sont liés aux pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et aux transitions électroniques correspondantes. Le coefficient d'absorption diminue dans la région de haute énergie et devient nul pour l'énergie des photons supérieure à **20 eV**.

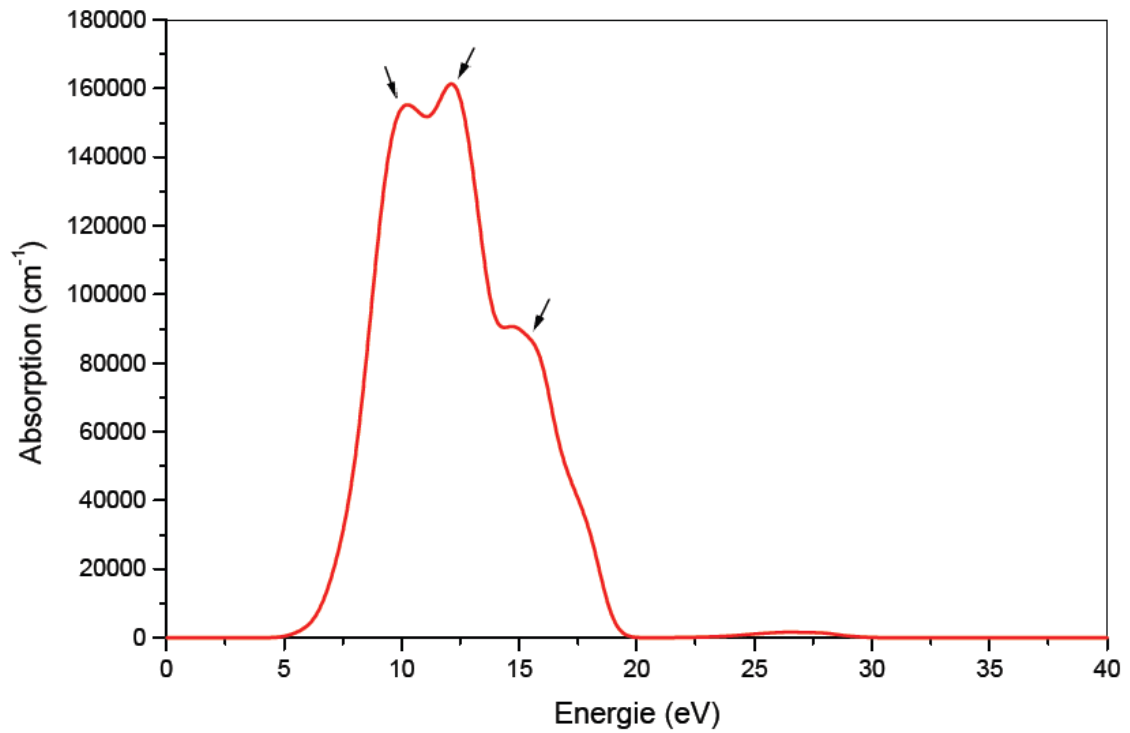
Le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  est aussi un autre paramètre optique très important car il caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. La réflectivité optique  $R(\omega)$  de la phase Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est représentée par la figure IV.10. Dans la gamme de **0 à 5 eV**, la réflectivité calculée est inférieure

à 4 %. Elle augmente ensuite avec l'énergie des photons dans la gamme de l'ultraviolet jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur maximale d'environ 18.7 % à 12.7 eV, puis commence à diminuer dans la région de haute énergie. Il est intéressant de noter que la réflectivité maximale se produit lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  passe au dessous de zéro, comme le montre les figures IV.7 et IV.10.

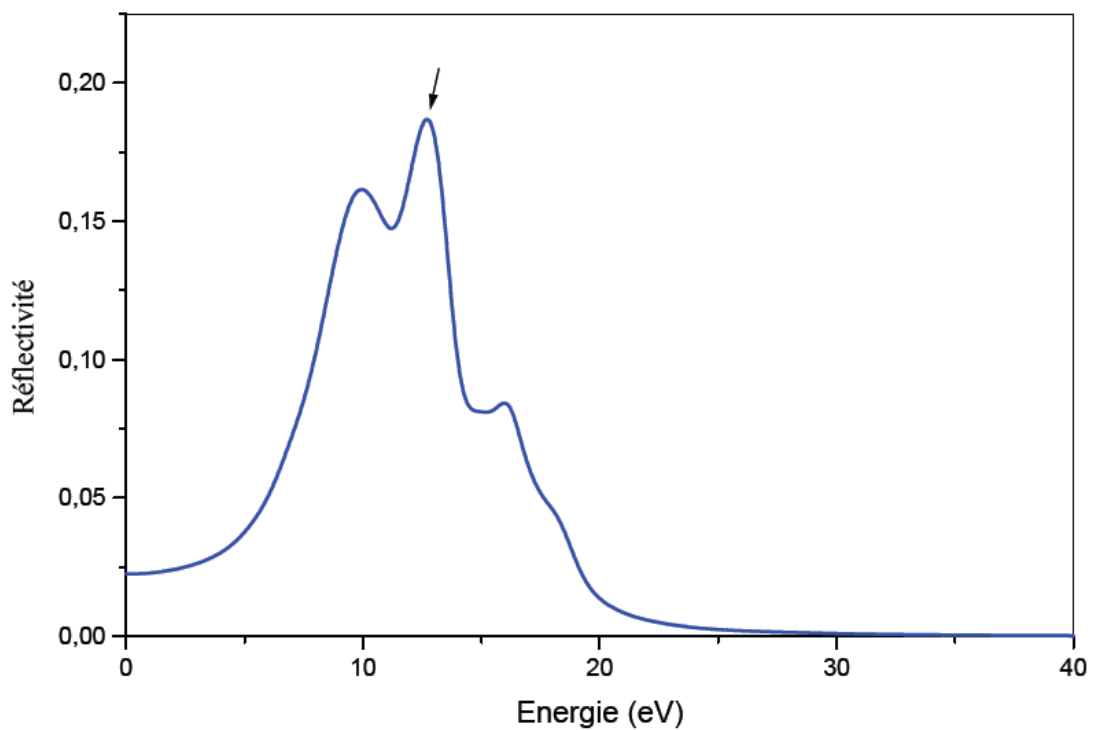
Selon les spectres d'absorption et de réflectivité, nous pouvons conclure que la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  transmet des fréquences inférieures à 5 eV. Cela signifie que cette phase est théoriquement transparente dans le visible et l'infrarouge.

Enfin, les propriétés optiques ci-dessus de la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  peuvent nous donner une idée sur le comportement optique de la vitrocéramique. Par exemple, la transparence, l'opacité et la brillance de ce matériau peuvent dépendre de la différence de l'indice de réfraction entre la phase cristalline et la matrice vitreuse. Si l'écart est plus élevé, par exemple, une luminosité élevée peut être obtenue, mais à peine les propriétés translucides peuvent être créées à cause de la forte diffusion de la lumière lors du passage à travers le milieu [152]. L'écart entre l'indice de réfraction calculé de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (1,363 à 1,392 dans le domaine visible) en tant qu'un agent opacifiant et celui de la matrice vitreuse (1.5 à 1.55 [152]) étant plus faible, ce qui suggère que cette phase pourrait fournir un matériau vitrocéramique translucide. En outre, contrairement aux céramiques opaques classiques tels que l'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  (indice de réfraction 2.1 à 2.2) et l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (indice de réfraction 2.5 à 2.6), où l'indice de réfraction est considérablement supérieur à celui de la matrice vitreuse, l'opacité des vitrocéramiques contenant la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  peuvent être idéalement adaptés pour les restaurations dentaires esthétiques.





**Figure IV.9.** La variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [130].



**Figure IV.10.** La variation de la réflectivité optique  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [130].

## VI.2.4. Propriétés de la phase fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

### VI.2.4.1. Propriétés structurales

Avant de calculer les propriétés physiques et mécaniques de la phase fluorapatite et les comparer avec celles de la phase disilicate de lithium, nous réalisons d'abord une optimisation géométrique en minimisant l'énergie totale du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , afin de calculer les paramètres de maille d'équilibre de la structure relaxée (optimisée). Les paramètres de maille et les coordonnées des différents atomes qui servent à construire la maille de départ (initiale) de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  optimisée par le code CASTEP, sont pris à partir des données expérimentales de Hughes et al. [121] et les mesures expérimentales du paragraphe (IV.1.2). La minimisation de l'énergie a permis d'obtenir la maille de l'état fondamentale comme nous indique la figure IV.11. Les paramètres de maille d'équilibre ( $a_0$ ,  $c_0$ ) et le volume par unité de cellule  $V_0$  calculés dans le cadre de l'approximation GGA sont rassemblés avec d'autres données expérimentales et théoriques dans le tableau IV.7. Les paramètres  $a_0$ ,  $c_0$  et  $V_0$  sont en général en bon accord avec l'expérimental avec un écart de **1.12%**, **0.46%** et **2.7%**, respectivement, et bien plus consistants avec les résultats théoriques calculés par Menéndez et al. [142]. Nous avons aussi calculé le module de compressibilité  $B_0$  qui est un autre paramètre de l'équilibre statique par l'ajustement de l'équation d'état (IV.1) (figure IV.12), le résultat obtenu est également présenté dans le tableau IV.7 et comparé avec d'autres calculs théoriques. La valeur calculée de  $B_0$  est comparable à celle calculée par Menéndez et al. [142] et Cheng et al. [153]. D'autre part, il est évident que le module de compressibilité du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est relativement élevé que celui du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , ce qui indique que la phase de la fluorapatite est moins compressible comparativement à celle de disilicate de lithium.

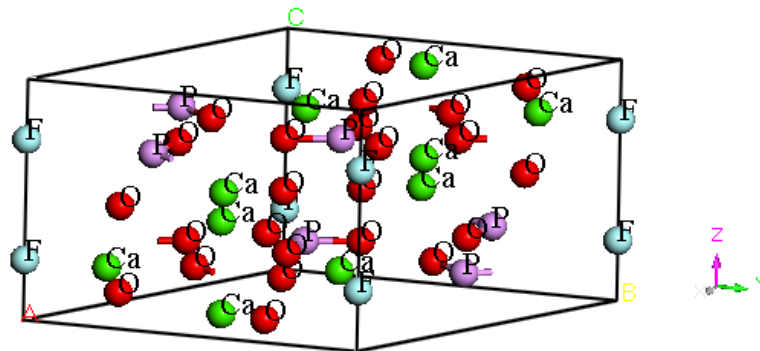
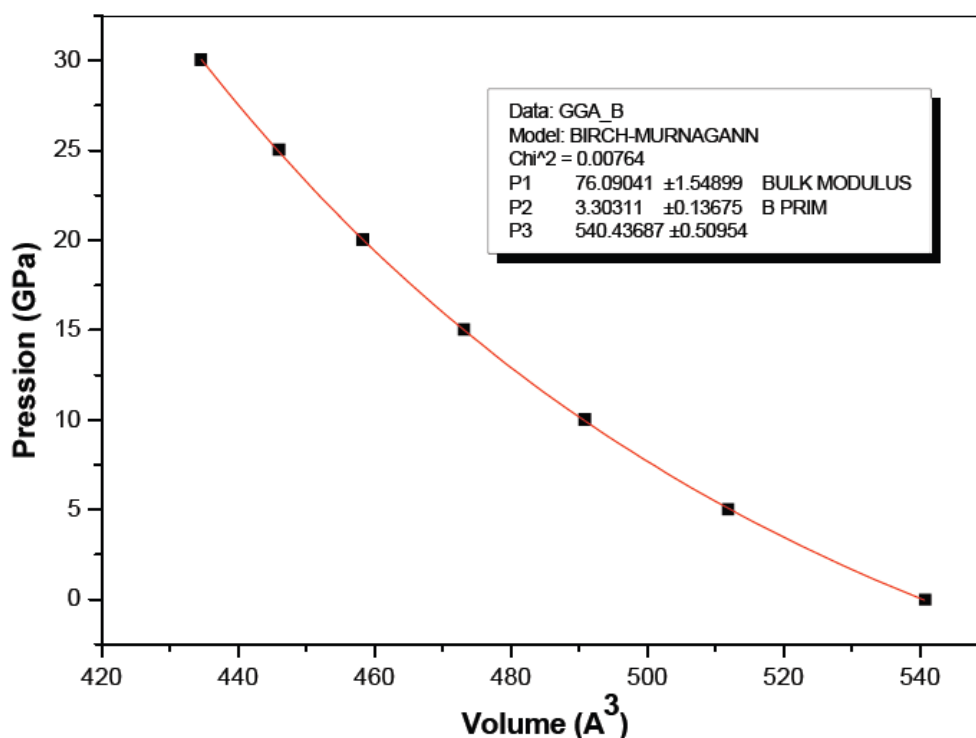


Figure IV.11. Maille optimisée (relaxée) du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .



**Figure IV.12.** L'ajustement de l'équation d'état (EOS) pour le composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  en utilisant la GGA.

Composé :	Groupe d'espace	Atome par unité de cellule	$a_0(\text{Å})$	$b_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$							
Nos calculs (GGA) [130]	hexagonale $P6_3/m$	42	9.504	9.504	6.910	540.63	76.09
(Exper) <sup>a</sup>			9.397	9.397	6.878	525.98	-
(Théorie) <sup>b</sup>			9.509	9.509	6.898	540.18	81
(Théorie) <sup>c</sup>			9.404	9.404	6.891	527.81	84.4

<sup>a</sup> valeurs expérimentale [121].

<sup>b</sup> et <sup>c</sup> valeurs théoriques [142, 153].

**Tableau IV.7.** Paramètres de maille à l'équilibre et module de compressibilité  $B_0$  en comparaison avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Dans le but d'examiner la stabilité structurale de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , nous avons calculé leur enthalpie de formation en utilisant l'expression suivante :

$$\Delta H_f(Ca_5(PO_4)_3F) = E_{tot}(Ca_5(PO_4)_3F) - n \left[ 5E(Ca) + 3E(P) + 6E(O_2) + \frac{1}{2}E(F_2) \right] \quad (IV.35)$$

d'où  $n=2$  pour le composé  $Ca_5(PO_4)_3F$ . Le résultat obtenu ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques précédemment développés sont présentés dans le tableau **IV.8**. À partir de ce dernier, on peut voir que notre valeur calculée est très proche de celle mesurée expérimentalement [154-156], la différence étant seulement environ 2.2%. On peut noter que l'erreur entre notre valeur et l'expérience est probablement liée à la négligence des paramètres tels que le changement dans le terme pression-volume (PV) ainsi que la température (notons que, les énergies internes ont été calculées à zéro degré, alors que les mesures expérimentales ont été effectuées à 298 K). De plus, nous avons enregistré presque le même écart en comparaison avec des valeurs théoriques récentes rapportées par Cheng et al. [153] et Njema et al. [157], en utilisant la méthode de pseudo-potential (PP-GGA) implantée dans le code CASTEP et QUANTUM-ESPRESSO, respectivement. Le tableau **IV.8** montre aussi que la valeur de l'enthalpie de formation obtenue est plus négative. Cela signifie que la phase examinée est parfaitement stable. En outre, comparant cette valeur avec celle de la phase de disilicate de lithium  $Li_2Si_2O_5$ , il en résulte que la phase de la fluorapatite  $Ca_5(PO_4)_3F$  est énergétiquement la plus stable même à des températures élevée. D'autre part, il a été rapporté que les solides ayant une enthalpie de formation plus négative, possèdent généralement une température de fusion plus élevée [153]. D'après celle-ci, nos calculs de l'enthalpie de formation suggèrent que la phase de la fluorapatite  $Ca_5(PO_4)_3F$  à la température de fusion la plus élevée (1917 K [158] contre 1306 K [159] pour  $Li_2Si_2O_5$ ). En conséquence, les vitrocéramiques à base de cristaux de  $Ca_5(PO_4)_3F$  devraient être thermodynamiquement plus stables que ceux basés sur les cristaux de  $Li_2Si_2O_5$ .

Composé :  $Ca_5(PO_4)_3F$ 

$E_{tot}(eV)$	$E(Ca)$	$E(P)$	$E(O_2)$	$E(F_2)$	$\Delta H_f(KJ.mol^{-1})$	$\Delta H_f(KJ.mol^{-1}/atome)$	Réfs
-23083.23	-1001.45	-179.97	-877.02	-1327.3	-13256.205	-315.624	Ce travail (GGA)*
					-13545	-322.5	[154]
					-13548	-322.57	[155]
					-13598	-323.76	[156]
					-12884.64	-306.7	[157]
					-13604.64	-323.92	[153]

\*Référence [130].

**Tableau IV.8.** Calcul des énergies totales (en eV) et l'enthalpie de formation de la phase  $Ca_5(PO_4)_3F$ ; la conversion de (eV/atome) au ( $KJ.mol^{-1}$ ) est  $\approx 96.5 \times N$ , où  $N$  égal à 42 pour  $Ca_5(PO_4)_3F$ .

IV.2.4.2. Propriétés élastiques

Le système à symétrie hexagonale pour la phase de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , nécessite cinq coefficients élastiques indépendants pour décrire son comportement élastique et le tenseur des constantes élastiques se simplifier par symétrie :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.36})$$

Avec :  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

Puisque nous avons cinq constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{55}$ ), alors nous avons besoin de cinq matrices de distorsions pour les déterminer. Les matrices de distorsions utilisées dans l'équation IV.8 sont décrites dans les travaux de Fast et al. [160]. La première distorsion qui s'écrit comme suit :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.37})$$

change la taille du plan de base construit par les axes "a" et "b", alors l'axe "c" reste inchangé, par conséquent, la symétrie de la maille perturbée est toujours hexagonale. L'énergie associée à cette distorsion peut être obtenue en mettant les valeurs de la matrice de déformation (Eq. IV.37) dans l'équation IV.9, et on obtient l'expression suivant :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(\tau_1 + \tau_2)\delta + (C_{11} + C_{12})\delta^2] \quad (\text{IV.38})$$

La seconde distorsion donne une augmentation suivant l'axe "a" et diminution de l'axe "b" avec une quantité égale, tandis que, l'axe "c" reste constant. Ceci résulte un système de symétrie monoclinique :

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.39})$$

et une énergie correspondante qui s'écrit comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(\tau_1 - \tau_2)\delta + (C_{11} - C_{12})\delta^2] \quad (\text{IV.40})$$

En combinant les équations (IV.38) et (IV.40), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . Pour calculer la constante élastique  $C_{33}$ , nous avons utilisé une matrice de

distorsion hexagonale à volume non conservé (allongement de l'axe "c", tandis que les axes "a" et "b" sont inchangés)  $D_3$  :

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV.41})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_3 \delta + \frac{C_{33}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{IV.42})$$

La quatrième constante élastique  $C_{55}$  est déterminée au moyen d'une déformation triclinique  $D_4$  :

$$D_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.43})$$

où l'énergie associée à cette déformation est :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 (\tau_5 \delta + 2C_{55} \delta^2) \quad (\text{IV.44})$$

Pour la dernière constante élastique  $C_{13}$ , on a utilisé la matrice de distorsion  $D_5$  qui donne une compression ou expansion au système. Cela permet de préserver la symétrie mais change le volume.

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV.45})$$

La constante  $C_{13}$  est déduite à partir de l'expression de l'énergie totale correspondante :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) \delta + \frac{1}{2} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \delta^2 \right] \quad (\text{IV.46})$$

Nos résultats des constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA sont illustrés dans le tableau **IV.9** en comparaison avec d'autres données théoriques [142, 153] et des mesures expérimentales disponibles [161, 162]. On peut remarquer que nos valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{12}$  sont inférieures à celles mesurées expérimentalement [161] avec des écarts de 17%, 15.2% et 34.9%, respectivement. Toutefois, nos résultats sont généralement en bon accord avec les résultats théoriques avec un écart maximum de 11% concernant la constante  $C_{11}$ . De toute évidence, la constante  $C_{33}$  est plus élevée que  $C_{11}$  et  $C_{22}$  ( $C_{11} = C_{22}$  pour une structure hexagonale) ce qui indique que l'axe "a" et "b" sont plus compressibles que l'axe "c". On peut expliquer ce résultat par l'existence de la liaison covalente entre les atomes dans la direction [0001] qui entraîne une grande cohésion du cristal le long de l'axe "z". D'autre part, la phase hexagonale de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  doit être stable mécaniquement dans les conditions normales car les constantes

élastiques calculées vérifient tous les critères de stabilité mécanique suivants [135]:  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > C_{12}$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) C_{33} > 2(C_{13})^2$ .

Composé: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{55}$	$C_{66}$
Ce travail (GGA) [126]	119.1	28.97	65.31	153.0	44.08	45.06
(Théorie) <sup>a</sup>	126.36	36.2	63.4	167.6	34.0	45.08
(Théorie) <sup>b</sup>	133.8	41.2	63.5	168.3	44.0	46.3
(Exper) <sup>c</sup>	143.4	44.5	57.5	180.5	41.5	49.4
(Exper) <sup>d</sup>	152.0	49.7	63.2	185.8	42.8	51.2

<sup>a</sup> Réf [142] ; <sup>b</sup> Réf [153] ; <sup>c</sup> Réf [161] ; <sup>d</sup>Réf [162].

**Tableau IV.9.** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) calculées pour le composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Après avoir calculé les constantes élastiques, nous pouvons facilement calculer d'autres propriétés mécaniques de la phase fluorapatite à savoir, les modules d'élasticités polycristallins (modules de Young  $E$  et de cisaillement  $G$ ), le coefficient de Poisson  $\nu$ , le rapport  $B/G$  pour décrire la fragilité/ductilité du matériau, dureté de Vickers  $H_V$  et l'anisotropie élastique  $A$ , en utilisant les équations citées précédemment. Les modules de compression et les modules de cisaillement de Voigt ( $B_V$ ,  $G_V$ ) et Reuss ( $B_R$ ,  $G_R$ ) pour la phase hexagonale sont donnés par les expressions suivantes [163]:

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (\text{IV. 47})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} = \frac{C^2}{M} \quad (\text{IV. 48})$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (\text{IV. 49})$$

$$G_R = \left(\frac{5}{2}\right) \left[ \frac{C^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})} \right] \quad (\text{IV.50})$$

Les résultats obtenus des propriétés mécaniques ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles sont présentés dans le tableau **IV.10**. Nous pouvons voir clairement que nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques citées dans les références [142, 153]. Cependant, les valeurs du module de Young  $E$  et le coefficient Poisson  $\nu$  prédites par nos calculs sont relativement différents comparativement aux valeurs expérimentales rapportées sur des échantillons polycristallins (vitrocéramiques) contenant des cristaux de fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [164, 165]. Cette différence peut être due à l'effet de la matrice amorphe résiduelle (notons que ces vitrocéramiques possèdent une faible cristallinité). Il est intéressant de noter que la valeur du module de compressibilité  $B$  calculée à partir des constantes élastiques est presque la même évaluée à partir de l'équation de Birch-Murnaghan (IV.1). Comme nous l'avons déjà mentionné, la phase de la fluorapatite est relativement incompressible comparativement à celle de disilicate de lithium, néanmoins, une valeur élevée du module de compressibilité ne suffit pas pour décrire la résistance mécanique d'un solide [166]. En effet, le module de cisaillement est actuellement considéré comme le meilleur prédicateur qualitatif de dureté [167]. Plus le module de cisaillement est élevé, plus la résistance du matériau à la déformation plastique et, par conséquent plus le matériau est dur. De toute évidence, la phase de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est caractérisée par la plus faible valeur du module de cisaillement (**42.31GPa**) en le comparant à celui de la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (**50.12GPa**), ce qui suggère que cette dernière doit avoir la plus grande dureté. Ce comportement est confirmé par les valeurs de la dureté de Vickers prédites par nos calculs pour les deux phases comme le montre les tableaux **IV.5** et **IV.10**. En outre, la rigidité d'un solide est décrite aussi par leur module de Young  $E$  ; lorsque la valeur de  $E$  est plus élevée, le matériau est rigide [168, 169]. D'après les valeurs calculées du module de Young des deux phases, on constate que la phase de disilicate de lithium est la plus rigide.

Par ailleurs, pour savoir si la phase de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  a un comportement fragile ou ductile, en se basant sur la notion de Pugh [137]. La valeur calculée de  $B/G$  est supérieure à la valeur critique proposée par Pugh. Par conséquent la phase de la fluorapatite se comporte d'une façon ductile. De plus, une valeur critique du coefficient de Poisson a été établie aussi pour distinguer la fragilité et la ductilité des matériaux. Si la valeur du coefficient de Poisson  $\nu$  est inférieure à **0.26**, le matériau est considéré comme fragile; autrement (si  $\nu$  est supérieure à **0.26**), le matériau se comporte d'une manière ductile [170, 171]. Le coefficient de Poisson prédit de la phase



fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est nettement supérieur à la valeur critique **0.26**, ce qui explique également leur ductilité.

D'autre part, nous remarquons que les valeurs calculées des facteurs d'anisotropie de cisaillement ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ ) de la phase fluorapatite sont proches de l'unité, ce qui indique que cette phase est caractérisée par une faible anisotropie élastique.

Matériaux	$G$	$B$	$E$	$\nu$	$B/G$	$H_V$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
<b><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}</math> nos calculs (GGA)</b>	41.32 <sup>a</sup>	76.21 <sup>a</sup>	104.9 <sup>a</sup>	0.270 <sup>a</sup>	1.844 <sup>a</sup>	5.63 <sup>a</sup>	1.246	1.246	0.999
(Théorie) <sup>b</sup>	39.2	81	101.26	0.291	2.06	-	-	-	-
(Théorie) <sup>c</sup>	44.5	84.4	113.5	0.276	1.89	5.58	1.005	1.005	1.000
<b>Vitrocéramiques à base <math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}</math> (Exper)</b>	-	-	68 <sup>d</sup>	0.24 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-
			80 <sup>e</sup>						

<sup>a</sup> Référence [130].

<sup>b</sup> et <sup>c</sup> Valeurs théoriques [142, 153].

<sup>d</sup> et <sup>e</sup> valeurs expérimentales rapportées sur des vitrocéramiques à base de fluorapatite (IPS e.max Ceram [164] et IPS Eris [165]).

**Tableau IV.10.** Les propriétés mécaniques de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  calculées à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  en comparaison avec des données théoriques et expérimentales.

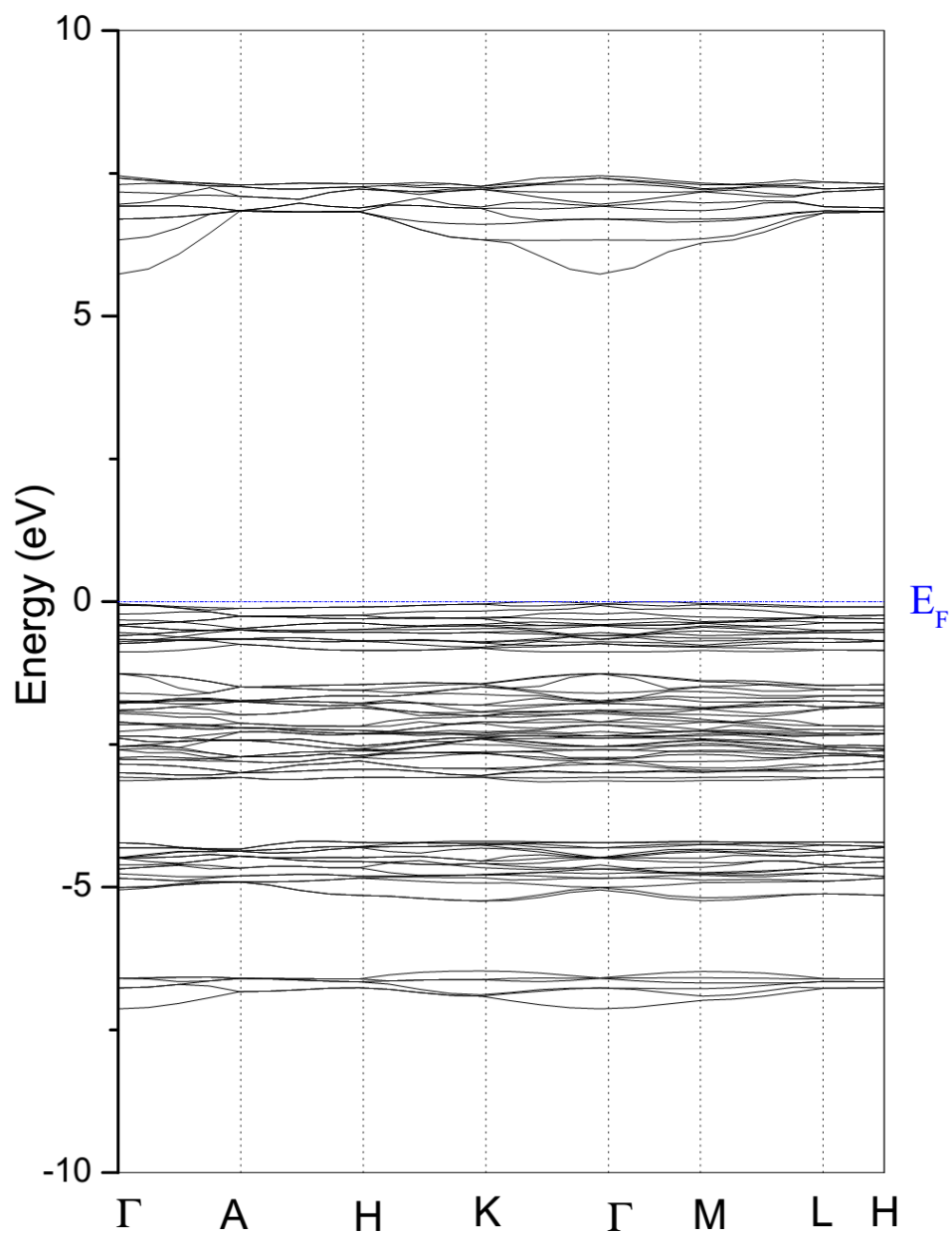
Enfin, notre investigation montre bien que la phase de disilicate de lithium présente un comportement mécanique mieux que la phase fluorapatite. Par conséquent, les vitrocéramiques à base de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  pourraient avoir de meilleures propriétés mécaniques que celles basées sur la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

#### IV.2.4.3. Propriétés électroniques

Dans les conditions ambiantes, nous avons calculé la structure de bandes du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA (figure IV.13). On constate que le maximum de la bande de valence se trouve au point  $0.5 \times \text{K-G}$  tandis que le minimum de la bande de conduction est situé au point G. Il en résulte que le composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  possède un gap indirect. La largeur de la bande interdite est d'environ **5.68 eV**, indiquant ainsi le caractère isolant de ce composé. Cette valeur du gap d'énergie est en bon accord avec d'autres résultats obtenus théoriquement par la méthode DFT (5.64 [153], 5.47 [172], 5.9 [173]).

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de ce composé (figure IV.14) pour une gamme d'énergie allant de **-25 eV** à **20 eV**. Le résultat de calcul montre que le profil global de la densité d'états totale est similaire à d'autre schéma de (TDOS) obtenu théoriquement [153]. L'allure de la densité d'états totale est caractérisée par huit pics principaux au-dessous de niveau de Fermi (**-25 eV** à **0 eV**). Les deux premiers pics situés dans le haut de la bande de valence juste au-dessous du niveau de Fermi (**-3.5 eV** à **0 eV**) sont formés essentiellement par les états O-2p avec une faible contribution des états F-2p. Les pics situés entre **-3.5 eV** et **-7.5 eV** (pic 3 et 4) sont principalement composés par l'hybridation des états O-2p et P-(s, p). Ceci indique la forte interaction entre les atomes de O et P. La plus basse bande de valence (inférieure à **-15 eV**) est principalement dominée par les états O-2s et Ca-3p avec peu de contribution des états P-(s, p) et F-2s. La bande de conduction inoccupée au-dessus du niveau de Fermi (de **5 eV** à **20 eV**) est formée essentiellement par les états Ca-3d.

D'autre part, la forte hybridation entre les orbitales O-2p et P-3s, 3p dans la région de valence, suggère une liaison covalente P-O dans le composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . De plus, les états O-2s, Ca-3p et F-2s hybridées apparaissent dans une gamme d'énergie plus faible (le bas de la bande de valence), suggère aussi des liaisons de type ioniques Ca-O et F-Ca peuvent être formées.



**Figure IV.13.** Structure de bandes du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

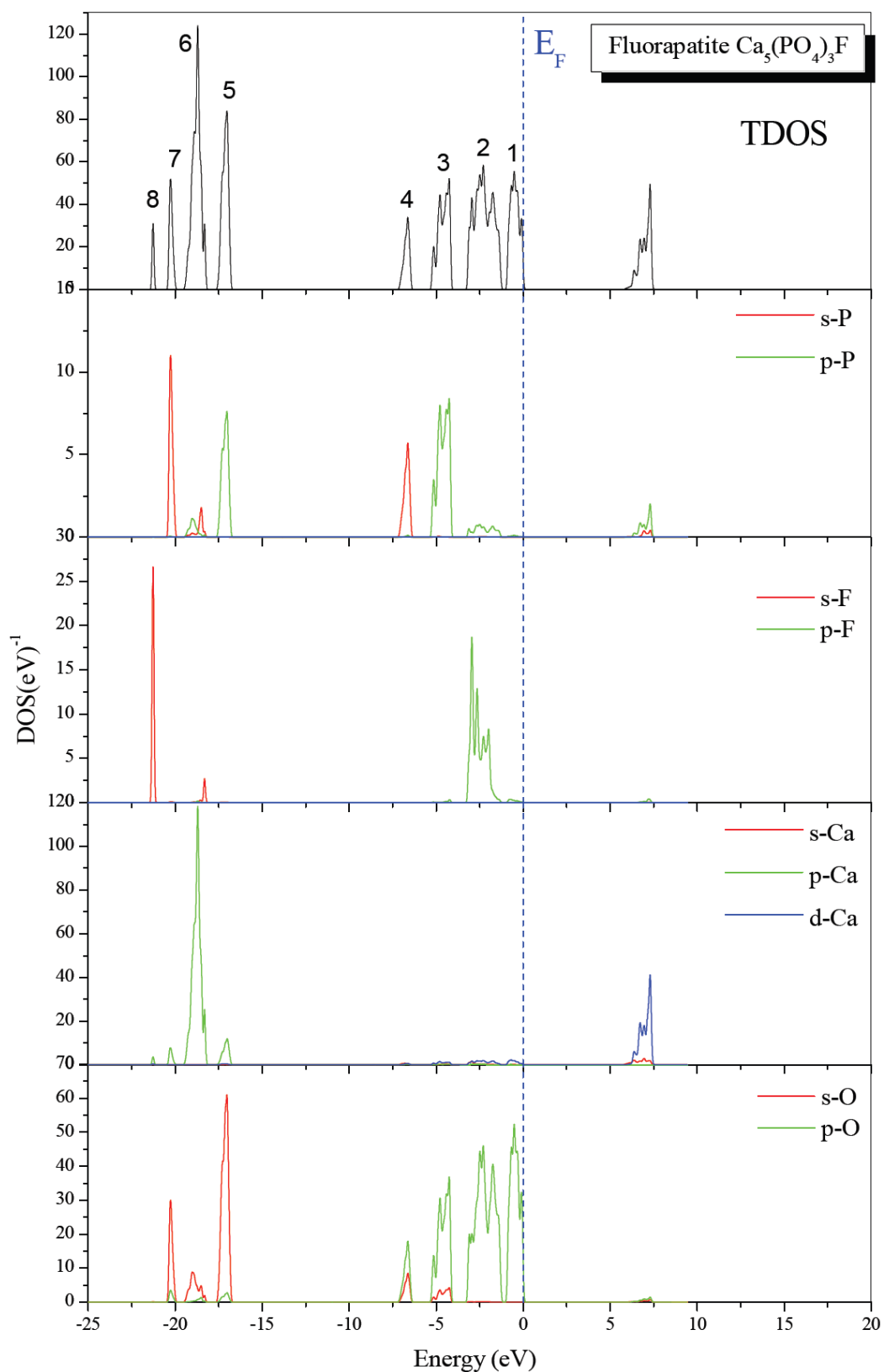


Figure IV.14. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

#### IV.2.4.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption et la réflectivité sont calculées et présentés dans les figures **IV.15**, **IV.16**, **IV.17** et **IV.18**, pour une gamme d'énergie comprise entre **0** et **40** eV. La figure **IV.15** montre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ . La courbe de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  présente quatre pics distingués : trois apparaissent dans la gamme d'énergie **5** à **15** eV situés à environ **7.55** eV, **9** eV et **11.25** eV, et le dernier situé à haute énergie à environ **26** eV. Sur la base de la structure électronique, l'origine de premier pic provienne essentiellement de la transition des électrons entre les orbitales de O-2p et P-3p de la bande de valence et les orbitales inoccupés Ca-3d de la bande de conduction, tandis que le second et le troisième pic sont imputés aux transitions électroniques à partir des états O-2p et P-3s vers les états inoccupés de la bande de conduction. Le pic situé à haute énergie est probablement dû à la transition électronique entre les états O-2s et Ca-3p de la plus basse bande de valence et les états vides Ca-3d de la bande de conduction. Si nous examinons la partie réelle de la fonction diélectrique, nous pouvons voir que le spectre de  $\varepsilon_1(\omega)$  présente deux pics principaux: l'un se trouve près de **6,6** eV et l'autre situé à  $\sim$  **25** eV. La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  est obtenue par le passage de la partie réelle près des fréquences nulles. La valeur calculée de  $\varepsilon_1(0)$  est **1.38** ; celle-ci est bien consistante avec la valeur théorique rapportée par Cheng et al [153]. On constate clairement que la valeur de  $\varepsilon_1(0)$  de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est plus petite que celle de la phase disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , du fait que le gap d'énergie du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (**5.1** eV) est inférieur à celui du composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (**5.68** eV). On peut interpréter ce résultat sur la base du modèle de Penn [174] qui exprime le lien existant entre la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  d'un composé (semi-conducteur ou isolant) et leur gap d'énergie par l'expression suivante :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left[ \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right]^2 \quad (\text{IV.51})$$

où  $\hbar\omega_p$  est l'énergie du plasma des électrons. Selon cette expression, un gap d'énergie  $E_g$  plus élevé implique une valeur plus petite de  $\varepsilon_1(0)$ .

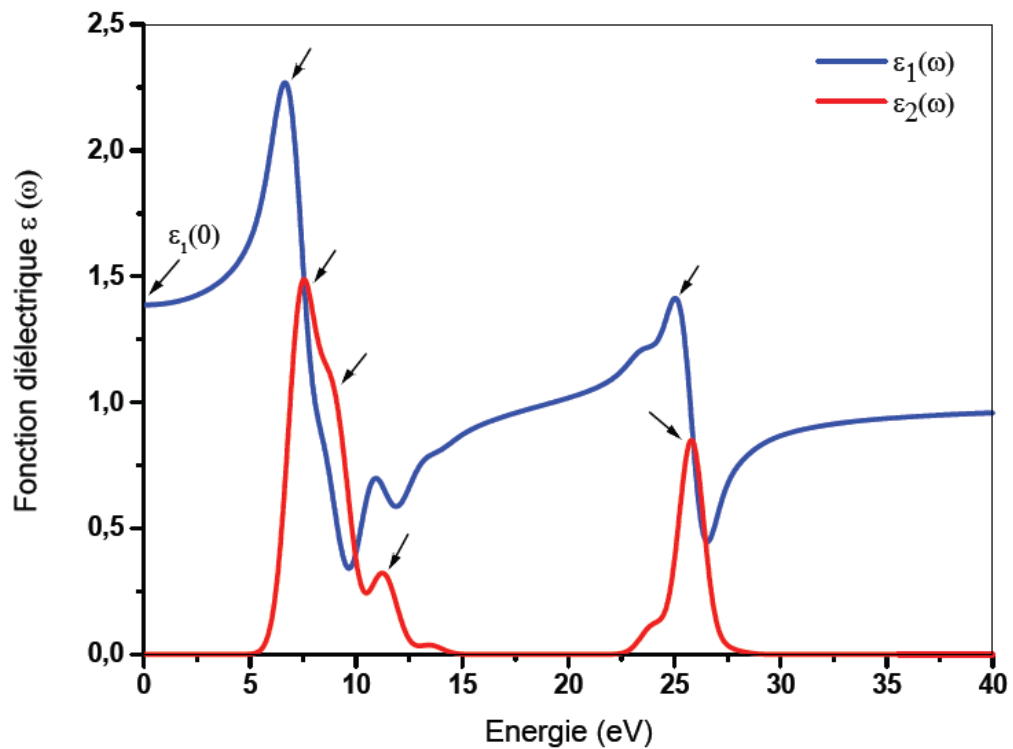
La figure **IV.16** montre les variations de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par rapport à l'énergie des photons. Notre valeur de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  est **1.17**, cette valeur est en excellente accord avec celle calculée par Cheng et al [153]. L'indice de réfraction varie en douceur dans la région infrarouge-visible, puis croît fortement dans le domaine de l'ultraviolet et atteint une valeur maximale égale à **1.52** (à **6.75** eV) avant de décroître (voir tableau **IV.11**). Le spectre de  $n(\omega)$  montre aussi un autre maximum situé dans la zone de haute énergie. De la figure, on peut voir que le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  est nul lorsque l'énergie du photon est

inférieure à **5.68 eV** (énergie correspond au gap indirect). Au-delà de cette énergie, le coefficient d'extinction augmente pour atteindre la valeur maximale égale à **0.58** dans la gamme d'ultraviolet qui contient quatre pics à environ **7.85 eV**, **9 eV**, **11.3 eV** et **26 eV** respectivement. Les transitions électroniques interbandes expliquent l'origine des pics apparents dans les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. On constate aussi que l'indice de réfraction est toujours plus élevé que le coefficient d'extinction le long de la gamme d'énergie étudiée, cela signifie que la phase de la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  présente une propriété réfléchissante non métallique ( $n^2 - k^2 = \varepsilon_1 > 0, \varepsilon_1(\omega)$  est toujours positive). Nous remarquons également que la valeur maximum de  $k(\omega)$  de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est moins élevée que celle de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , ceci indique que cette dernière présente une absorption très élevée dans l'ultraviolet par rapport à celle de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , et par conséquent, la phase de disilicate de lithium devrait être plus fluorescente que celle de la fluorapatite.

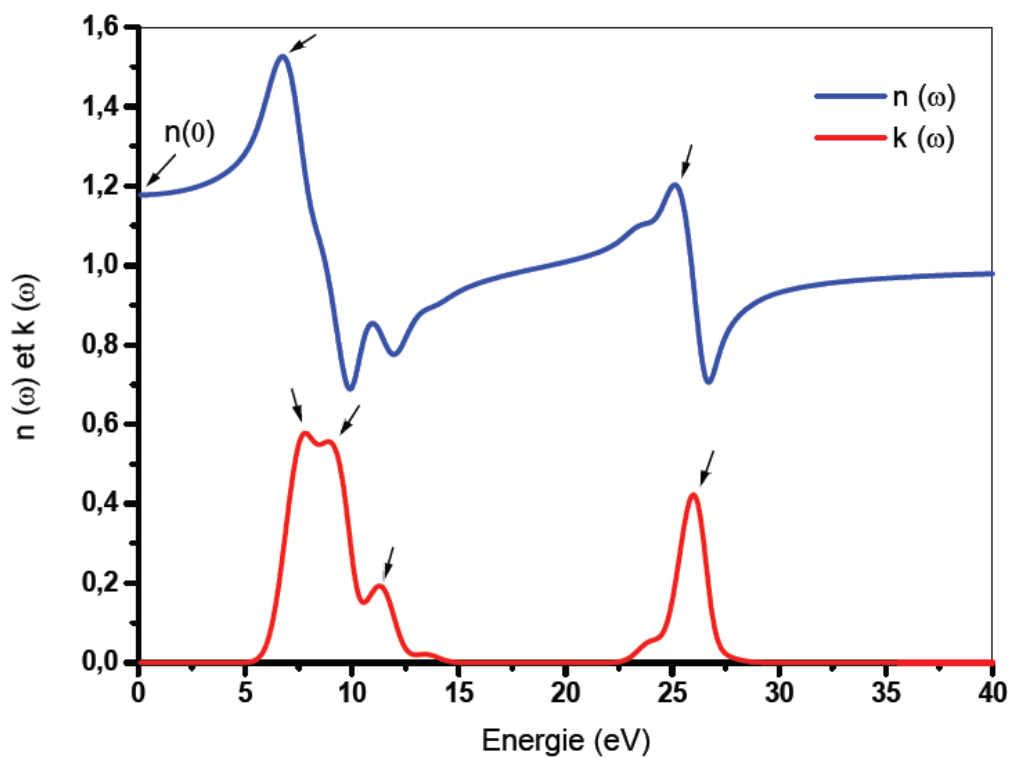
Composé	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	$n(\omega)$		
			Infrarouge	Visible	UV
<b><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}</math></b>	1.38	1.17	1.177–1.184	1.184–1.2	1.207–1.525
<b>(Nos calculs) [130]</b>					
<b>(Autres calculs)<sup>a</sup></b>	1.38	1.17	-	-	-

<sup>a</sup> Référence [153].

**Tableau IV.11.** Calcul de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n(0)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie pour la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  en comparaison avec d'autres calculs.



**Figure IV.15.** La variation de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [130].

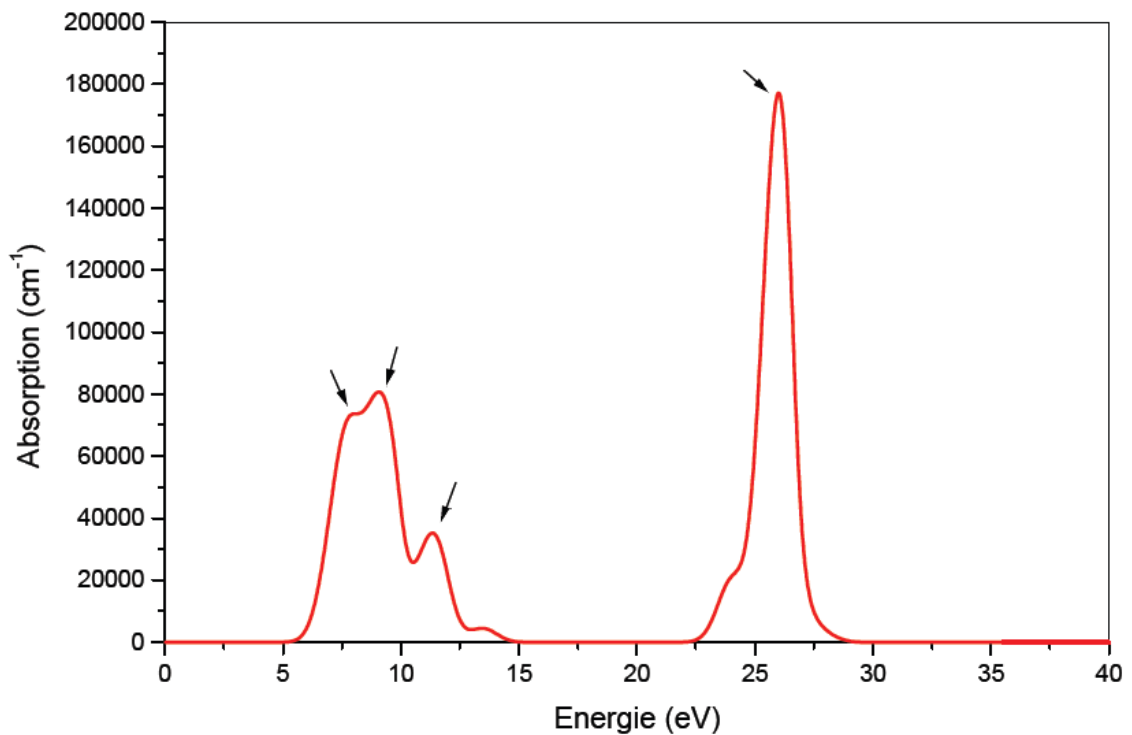


**Figure IV.16.** La variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [130].

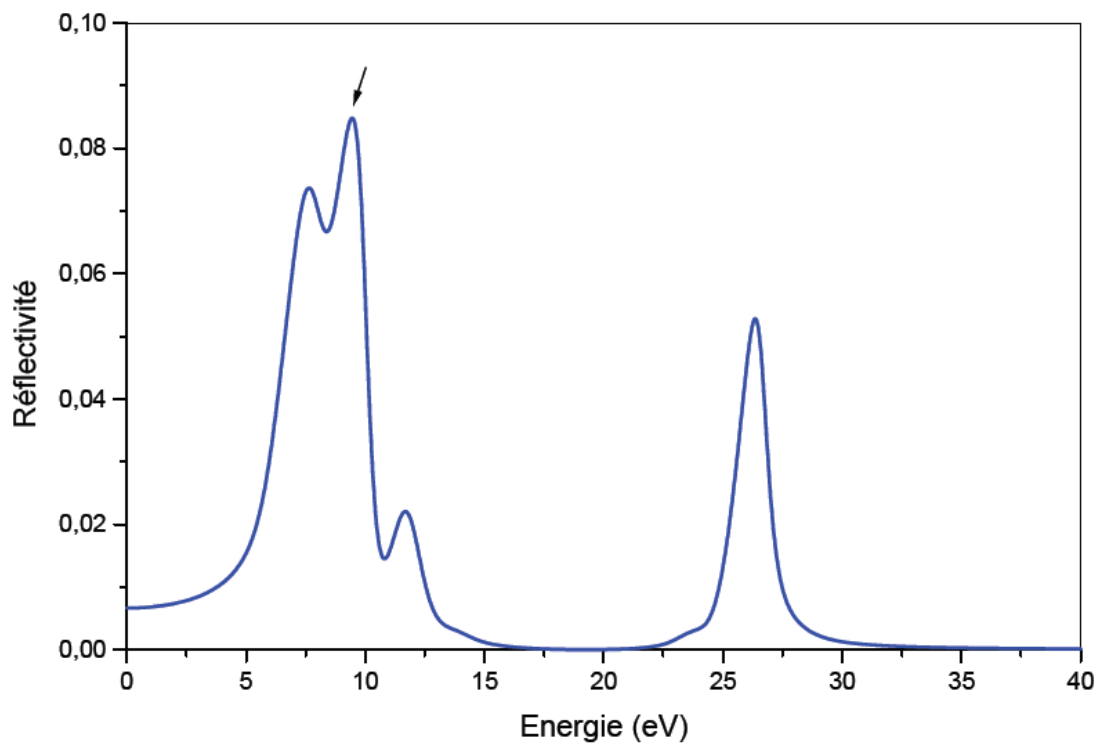
Les figures **IV.17** et **IV.18**, montrent respectivement les spectres d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité optique  $R(\omega)$  de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . On peut remarquer qu'il n'y a pas d'absorption lorsque l'énergie des photons est inférieure à **5.68 eV**. À partir de cette énergie le spectre d'absorption optique présente deux bandes d'absorption dans la gamme d'ultraviolet : une première bande peut clairement subdivisée en trois pics, et une seconde constituée du pic intense situé à haute énergie (**~26 eV**). L'analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également l'origine des différents pics de la courbe du coefficient d'absorption. D'autre part, nous pouvons constater que le coefficient d'absorption de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , entre **5 et 15 eV**, est très faible comparé à celui de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Ceci confirme donc le résultat qui nous avons déjà mentionnée. La réflectivité optique simulée de la phase fluorapatite est inférieure à **1.5%** à basse énergie (**0 à ~5 eV**), elle croit ensuite dans la région d'ultraviolet et atteint une valeur maximale égale à **8.45%** à environ **9.5 eV**. A la vue des spectres d'absorption et la réflectivité, nous pouvons conclure que la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est théoriquement transparente au rayonnement visible et infrarouge.

Par ailleurs, à l'opposé de la phase disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , l'écart élevé entre les indices de réfraction de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (1.184 à 1.20 dans le visible) et le milieu le contenant (la matrice vitreuse (1.50 à 1.55)) conduisant peut être à une luminosité élevée du matériau (vitrocéramique).





**Figure IV.17.** La variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [130].



**Figure IV.18.** La variation de la réflectivité optique  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [130].

### IV.2.5. Propriétés de la phase spinelle $MgAl_2O_4$

#### IV.2.5.1. Propriétés structurales

Le spinelle  $MgAl_2O_4$  se cristallise dans les conditions normales de température et de pression, dans la structure cubique dont le groupe d'espace est  $Fd\bar{3}m$  (N° 227 dans les tableaux internationaux)[175]. Cette structure est caractérisée par deux paramètres : le paramètre de maille  $a$  qui est défini par l'empilement cubique à faces centrées des anions d'oxygène [176], et le paramètre interne  $u$  qui représente leurs positions. La maille unitaire de spinelle contient huit molécules de  $MgAl_2O_4$ . Elle comporte donc 32 atomes oxygènes qui définissent 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques. Seulement 8 sites tétraédriques à coordination (1/8, 1/8, 1/8) sont occupés par des cations divalents  $Mg^{+2}$ , et 16 sites octaédriques à coordination (1/2, 1/2, 1/2) par des cations trivalents  $Al^{+3}$ . Pour un arrangement idéal, les anions oxygène sont positionnés en  $(u, u, u)$  où  $u$  a une valeur de **0.25** [175]. En réalité, cet arrangement n'est jamais presque réalisé du fait des rayons ioniques des cations qui sont plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes. Pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques, les anions sont forcés pour se déplacer dans la direction [111] mais sans changer la symétrie [177]. Dans ce cas, la structure spinelle est définie pour une valeur de  $u$  située entre **0.25** et **0.275** [178].

L'optimisation géométrique en minimisant l'énergie totale de la structure spinelle, nous a permis d'avoir des informations sur la position détaillée des atomes d'oxygène (le paramètre interne  $u$ ) ainsi que le paramètre de maille, dans lesquels l'arrangement atomique de la structure spinelle est en état d'équilibre. Rappelons que, les paramètres structuraux utilisés pour construire la maille de départ sont pris à partir des données expérimentales de la section précédente (IV.1.3) ainsi que les travaux de Nestola et al. [179]. Nos résultats des propriétés structurales (le paramètre de maille  $a_0$ , le paramètre interne  $u$  et le volume par unité de cellule  $V_0$ ) de l'état d'équilibre, calculés dans le cadre de l'approximation LDA et GGA, y compris des valeurs expérimentales et des résultats théoriques calculés par différentes approches numériques sont résumés dans le tableau **IV.12**. Nous remarquons à partir de ce tableau (**IV.12**) que nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales [179, 180] et les calculs théoriques disponibles [178, 181, 182]. Le paramètre de maille et le paramètre interne calculés avec l'approximation LDA diffèrent respectivement de **0.85%** et **0.41%** des valeurs expérimentales [179] et de **0.1%** et **0.45%** des calculs théoriques précédents utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation LDA et GGA [178, 182] ; ce meilleur accord indiquant la précision et la fiabilité de la méthode numérique utilisée. D'autre part, à partir de la valeur du paramètre interne calculée, nous constatons que la structure spinelle simulée est très proche de la structure idéale caractérisée par  $u=0.25$ .

Pour compléter les caractéristiques structurales de la phase spinelle  $MgAl_2O_4$ , nous avons calculé leur module de compressibilité  $B_0$  de l'équilibre statique en utilisant l'équation d'état (EOS) IV.1 (voir la figure IV.19). Les résultats des calculs sont portés dans le tableau (IV.12) avec d'autres données expérimentales et théoriques. À partir de ce tableau, il est évident que le meilleur accord entre la théorie (nos calculs) et l'expérience est obtenu en utilisant l'approximation LDA. D'autre part, une comparaison avec les différentes phases étudiées précédemment montre clairement que la phase spinelle est la plus résistante au changement de volume avec un module de compressibilité le plus élevé.

Par ailleurs, nous avons aussi calculé l'enthalpie de formation de la phase spinelle  $MgAl_2O_4$  en vue d'évaluer leur stabilité. Le résultat obtenu à partir de la relation (IV.52) est porté dans le tableau IV.13, avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature :

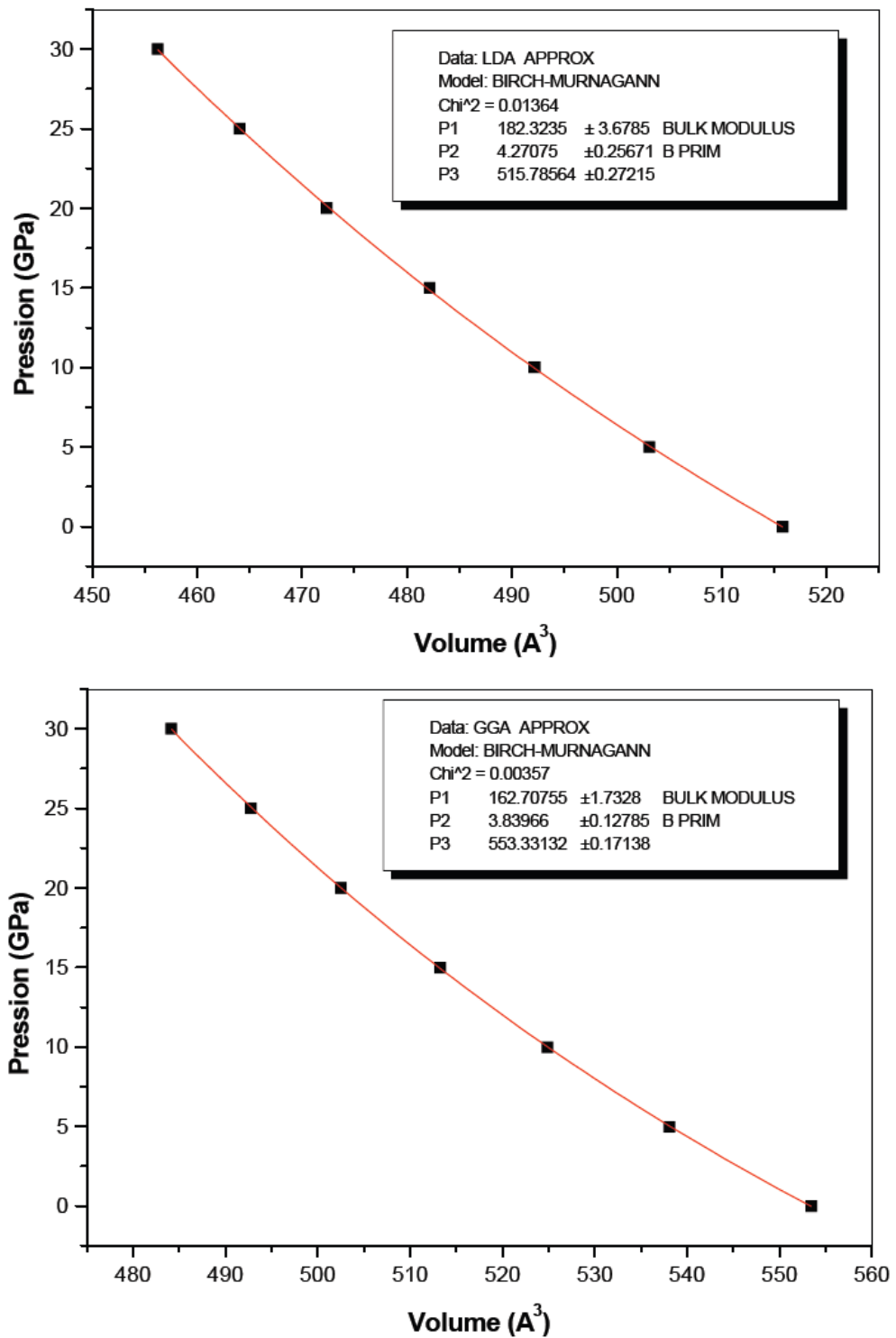
$$\Delta H_f(MgAl_2O_4) = E_{tot}(MgAl_2O_4) - n[E(Mg) + 2E(Al) + 2E(O_2)] \quad (IV.52)$$

où  $n$  qui représente le nombre de molécules  $MgAl_2O_4$  par unité de cellule égal à 8. La valeur obtenue est en parfaite accord avec celle obtenue par l'expérience [183, 184] et par d'autres calculs théorique utilisant la méthode du pseudo-potentiel avec l'approximation GGA [185, 186]. D'autre part, si nous comparons cette valeur avec celle des deux phases précédentes, nous constatons que la phase spinelle est la plus stable énergétiquement avec une valeur d'enthalpie de formation la plus négative, et par conséquent, une température de fusion la plus élevée (étant donné que la température de fusion de spinelle  $MgAl_2O_4$  est mesurée à 2403 K [187]) qui lui confère une haute stabilité chimique. Ainsi, les céramiques dentaires à base de spinelle devraient être thermodynamiquement et chimiquement plus stables que ceux basés sur le disilicate de lithium ou le fluorapatite.

Composé : $MgAl_2O_4$	$a_0$	$u$	$V_0$	$B_0$
<b>notre présent travail</b>				
(LDA)	8.019(8)	0.2644	515.815	182.32
(GGA)	8.210	0.2641	553.407	162.7
(Exper) <sup>a</sup>	8.0888	0.2633	529.32	193
(Exper) <sup>b</sup>	8.0815	0.2626	527.80	190.8
<b>(Théorie)</b>				
(LDA)	8.027 <sup>c</sup>	0.2644 <sup>d</sup>	-	198 <sup>d</sup>
(GGA)	8.1074 <sup>e</sup>	0.2632 <sup>e</sup>	-	188.4 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>référence [179] ; <sup>b</sup> référence [180] ; <sup>c</sup> référence [178] ; <sup>d</sup> référence [181] ; <sup>e</sup> référence [182].

**Tableau IV.12.** Les propriétés structurales de l'état fondamental ( $a_0$  (en Å),  $u$ ,  $V(\text{Å}^3)$  et  $B_0$  (en GPa)) de la phase spinelle  $MgAl_2O_4$  en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.



**Figure IV.19.** L'ajustement de l'équation d'état (EOS) pour le composé Spinelite  $MgAl_2O_4$  en utilisant la LDA et GGA.

Composé : MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
$E_{tot}(eV)$	$E(Mg)$	$E(Al)$	$E(O_2)$	$\Delta H_f(eV/atome)$	$\Delta H_f(KJ.mol^{-1}/unite\ formulare)$	$\Delta H_f(KJ.mol^{-1})$	Réfs
-22782.90	-973.48	-57.13	-869.16	-3.114	-2103.94	-16831.53	Ce travail (LDA)
				-3.404	-2299.3		[183]
				-3.411	-2304.5		[184]
				-3.26	-2202.13		[185]
				-3.171	-2142.3		[186]

**Tableau IV.13.** Calcul de l'enthalpie de formation de la phase spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en comparaison avec d'autres mesures expérimentales et théoriques (la conversion au KJ.mol<sup>-1</sup> est  $\approx 96.5 \times N$ , où  $N=56$  atomes).

#### IV.2.5.2. Propriétés élastiques

Dans ce paragraphe, on s'intéressera à la détermination des propriétés élastiques de la phase Spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dans l'objectif d'offrir une meilleure compréhension du comportement mécanique du système In-CeramSpinel. Il est connu que, le comportement élastique d'un matériau de symétrie cubique est caractérisé par trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour évaluer ces coefficients, nous avons calculé l'énergie totale d'un monocristal MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> perturbé (sous contrainte). Ainsi, pour les calculer, nous avons utilisé la méthode développée par Mehl [188, 189]. Selon cette méthode, la déformation appliquée est choisie de sorte que le volume de la cellule unitaire soit conservé [190]. Par exemple, pour le calcul des coefficients  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on applique un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante:

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad (IV.53)$$

où  $\delta$  est le paramètre de distorsion.

L'application de cette matrice de distorsion sur la maille d'équilibre influe sur le calcul de l'énergie totale :

$$E(\delta) = E_0(0) + V_0(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4) \quad (IV.54)$$

où  $E_0(0)$  est l'énergie totale du système non déformé.

Pour le coefficient  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4/(4 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.55})$$

qui donne une énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E_0(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{IV.56})$$

Par la comparaison des termes de second ordre de l'énergie totale de l'équation (IV.54) et (IV.56) avec ceux du fit polynomial de la dépendance  $E_{\text{total}}(\delta)$ , et l'utilisation de l'expression du module de compression pour un cristal cubique  $B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$ , on peut déterminer facilement les trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les valeurs obtenues dans le cadre de l'approximation LDA et GGA, ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques précédemment développés sont présentés dans le tableau **IV.14**. On peut noter que nos valeurs calculées par l'approche LDA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [191], et ceux théoriques employant la méthode (PP-PW/LDA) [181]. Nous remarquons aussi que, la valeur de  $C_{11}$  est d'environ 40% plus élevée que les deux autres constantes ( $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). Cela signifie que le composé spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est plus résistant à la compression qu'au cisaillement. De plus, il est évident que ces coefficients élastiques sont positifs et vérifient les critères de la stabilité mécanique des cristaux cubiques :  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ ,  $C_{11} - C_{12} > 0$ , y compris la condition  $C_{11} > B > C_{12}$  [135, 132] ; par conséquent, la phase spinelle est stable mécaniquement.

Les propriétés élastiques poly-cristallines telles que le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) sont déterminés à partir des constantes élastiques indépendantes ci-dessus en utilisant les relations (IV.16), (IV.19) et (IV.20). Les modules de cisaillement de Voigt ( $G_V$ ) et Reuss ( $G_R$ ) pour la phase cubique sont données par les expressions suivantes [192] :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{IV.57})$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{IV.58})$$

Nos résultats de modules d'élasticités poly-cristallins calculés par l'approximation LDA et GGA sont regroupés dans le tableau **IV.14**, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Les valeurs obtenues de module de Young, module de cisaillement et le coefficient de Poisson sont très proches des valeurs prédites par d'autres calculs théoriques [193, 194], et ainsi de ceux de l'expérimentales rapportés sur des céramiques denses poly-cristallins  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [191, 195]. Cependant, nous avons enregistré une différence relativement faible entre notre valeur de module de Young prédite par l'approche GGA, et celle de l'expérience rapportée sur une céramique dentaire contenant d'environ 85% la phase cristalline spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (système In-CeramSpinel) [196].

Cette différence peut être due à l'existence d'une phase vitreuse minoritaire infiltrée (Lanthanglas) qui joue un rôle dans le comportement mécanique de ce matériau.

En outre, le comportement ductile/fragile et le degré d'anisotropie élastique de la phase spinelle ont été prédits. Basant sur le critère de Pugh [137], la phase spinelle se comporte d'une manière ductile, car la valeur du rapport  $B/G$  calculée dans le cadre de LDA et GGA (voir tableau IV.14) est supérieur à la valeur critique proposée par Pugh ( $B/G > 1.75$ ). Se comportement est confirmé aussi par la valeur du coefficient de Poisson qui est également supérieur à la valeur critique ( $\nu > 0.26$ ). L'anisotropie élastique de la phase spinelle est mesurée à travers le facteur d'anisotropie d'un cristal cubique :

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV.59})$$

Toute déviation de  $A$  à partir de l'unité est considérée comme une mesure de degré d'anisotropie. Le tableau (IV.14) montre que la valeur de  $A$  est assez éloignée de l'unité, ce qui indique que la phase spinelle est fortement anisotrope (c'est-à-dire leur comportement élastique varie selon la direction de sollicitation).

Afin de prédire la réponse du système In-CeramSpinel aux déformations permanentes, nous avons calculé la dureté de Vickers ( $H_V$ ) de la phase cristalline correspondante. Comme nous l'avons déjà mentionné, la dureté de Vickers des matériaux poly-cristallins peut être prédite à partir de certaines équations empiriques basées sur les paramètres élastiques tels que, le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et d'autres [197]. Pour la phase spinelle, nous avons choisi celle basée sur le module de Young [198] :

$$H_V = 0.0608E \quad (\text{IV.60})$$

Les valeurs mesurées de la dureté sont également listées dans le tableau IV.14. À notre connaissance aucune valeur expérimentale de la dureté rapportée sur des céramiques dentaires à base de spinelle n'est disponible pour faire la comparaison. Cependant, un bon accord est observé entre les résultats obtenus et les mesures expérimentales et théoriques estimés par d'autres modèles empiriques sur des céramiques poly-cristallins denses  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [199, 200].

Enfin, le tableau IV.14 indique clairement que la phase spinelle présente une rigidité très élevée par rapport aux autres phases étudiées, vue les valeurs élevées de module de Young, module de cisaillement et dureté de Vickers. Par conséquent, les céramiques dentaires basées sur les cristaux de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  devraient être plus dure que ceux basés sur les cristaux de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Matériaux	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$B/G$	$A$	$H_V$
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ce travail)										
(LDA)	249.22	148.88	145.9	182.32	95.18	243.22	0.277	1.915	2.908	14.78
(GGA)	225.46	131.31	132.84	162.7	87.69	223	0.271	1.855	2.821	13.55
résultats théoriques	276 <sup>a</sup>	154 <sup>a</sup>	153 <sup>a</sup>	196 <sup>a</sup>	101.8 <sup>b</sup>	212.33 <sup>c</sup>	0.256 <sup>b</sup>	-	-	12.9 <sup>d</sup>
résultats expérimentales										
Céramique poly-cristallin										
(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	282.9 <sup>e</sup>	155.4 <sup>e</sup>	154.8 <sup>e</sup>	198 <sup>e</sup>	109 <sup>e</sup>	-	0.270 <sup>f</sup>	-	-	12.6 <sup>g</sup>
Matériau dentaire (In-Ceram										
Spinel)	-	-	-	-	-	185 <sup>h</sup>	-	-	-	-
(Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>j, k</sup>				67.96	50.12	120.7	0.204	1.35	-	10.83
(Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F) <sup>k</sup>				76.09	41.32	104.96	0.270	1.84	-	5.63

<sup>a</sup>Référence [181]; <sup>b</sup>Référence[193]; <sup>c</sup>Référence [194]; <sup>d</sup>Référence [200]; <sup>e</sup>Référence [191]; <sup>f</sup>Référence[195]; <sup>g</sup>Référence [199]; <sup>h</sup>Référence [196]; <sup>j</sup>Référence [129]; <sup>k</sup>Référence [130].

**Tableau IV.14.** Calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$ (en GPa), modules d'élasticités ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) (en GPa), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le rapport  $B/G$ , dureté de Vickers ( $H_V$ ) (en GPa) et le facteur d'anisotropie ( $A$ ) de la phase spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comparés aux données expérimentales et théoriques, ainsi qu'à ceux de la phase Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F.



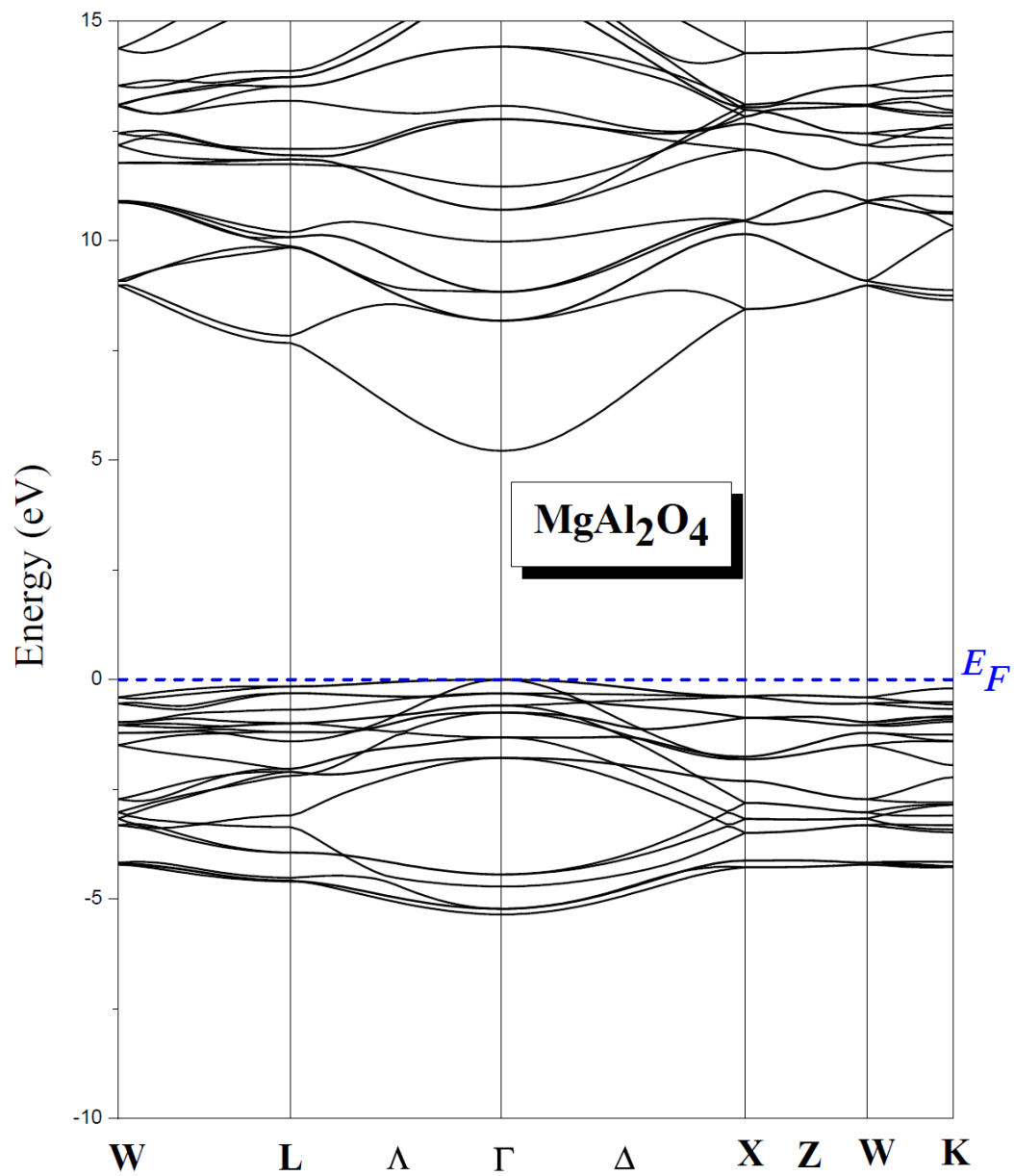
### IV.2.5.3. Propriétés électroniques

Pour atteindre une bonne compréhension du comportement électronique et par la suite le comportement optique de système In-CeramSpinel, nous avons analysé la structure électronique du composé  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à travers le calcul de la structure de bandes électronique et la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS).

La figure **IV.20** représente la structure de bandes électroniques du composé spinelle calculée via l'approximation LDA. Une similitude globale est trouvée entre la structure de bandes calculée par notre méthode et celle obtenue par d'autres calculs théoriques utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation LDA et GGA, respectivement [178,182]. Le calcul de la structure de bandes suggère que le composé  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est un isolant à gap direct ; le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point  $\Gamma$ , séparées par un gap d'énergie (bande interdite) de l'ordre de **5.3 eV** qui est en bon accord avec les résultats théoriques précédentes (**5.55 eV** [178] et **5.2 eV** [182]). Cependant, notre valeur du gap d'énergie est inférieure à celle obtenue expérimentalement (**7.8 eV** [201]). Cette sous-estimation est principalement liée à la limitation bien connue de l'approximation LDA qui sous-estime le gap d'énergie des isolateurs.

La densité d'états (DOS) joue un rôle primordial dans l'analyse des propriétés optiques des matériaux. C'est pourquoi, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé spinelle avant d'entamer l'étude de leur comportement optique. Les densités d'états totale et partielle obtenues par l'approximation LDA sont montrées par la figure **IV.21**. Les résultats de calcul montrent que l'allure globale des spectres est presque identique aux autres schémas théoriques [178, 182]. L'analyse des spectres montre que le haut de la bande de valence au-dessous de niveau de Fermi (**-5 eV** à **0 eV**) est essentiellement constitué par les états 2p de l'atome O avec une faible contribution des états 3s et 3p des atomes Mg et Al. Nous notons que la contribution des états s et p de l'atome Al dans la bande de valence dépassent largement la contribution des états s et p de l'atome Mg. Cela signifie que l'hybridation dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est plus importante entre l'ion  $\text{O}^{2-}$  et l'ion  $\text{Al}^{3+}$  qu'entre  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Le bas de la bande de conduction située entre **5.3 eV** et **12.5 eV** est formé par une mixture des états s, p et d des atomes Mg et Al, tandis que le haut de la bande de conduction au-delà de **12.5 eV** est principalement dominé par les états 3s de l'atome Mg et les états 3p de l'atome Al.

D'autre part, l'hybridation entre les orbitales de l'atome O et les orbitales des atomes Al et Mg dans la bande de valence, suggère des liaisons principalement ioniques se manifestent dans ce type de matériau.



**Figure IV.20.** Structure de bandes du composé spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

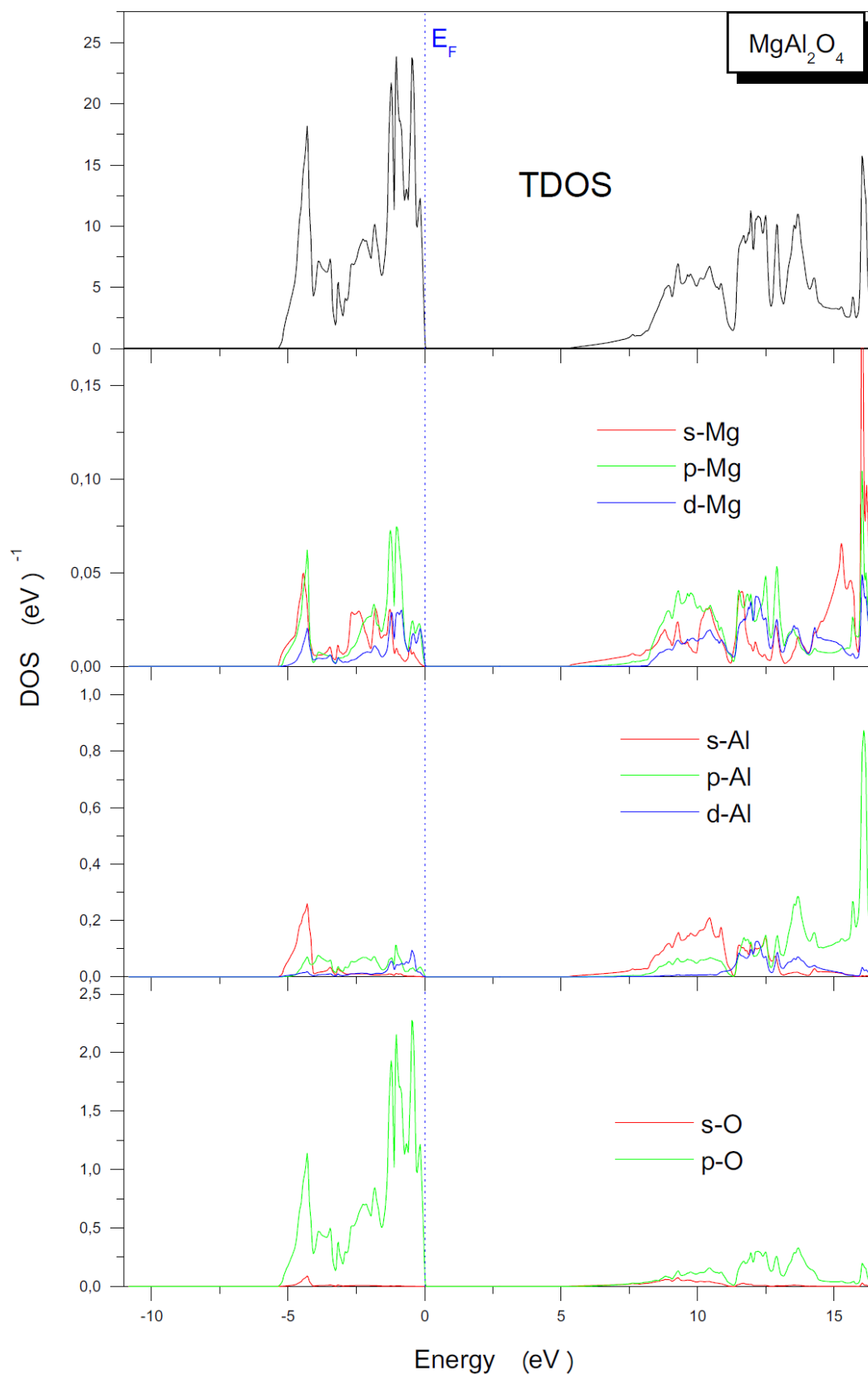


Figure IV.21. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

#### IV.2.5.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de la phase spinelle sont calculées dans le cadre de l'approximation LDA, pour des énergies de photons allant jusqu'à 40eV. La figure **IV.22** illustre respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé spinelle. Le spectre de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  montre un premier pic de faible intensité situé à **6.9 eV**, suivi par trois pics distingués situés respectivement à **10.13 eV**, **12.94 eV** et **16.8 eV**. À l'aide de la structure de bandes et la densité d'états entamées dans le paragraphe ci-dessus, nous avons identifié ces différents pics. Le premier pic provient généralement de la transition directe des électrons de valence à partir des états O-2p, Mg-3s,3p et Al-3s,3p vers les états Mg-3s,3p et Al-3s,3p de la partie inférieure de la bande de conduction, le long de la direction  $\Gamma$ -  $\Gamma$ . Le second et le troisième pic sont produits essentiellement de la transition directe ( $\Gamma$ -  $\Gamma$ ) et indirecte ( $\Gamma$ - L ;  $\Gamma$ - X) d'électrons de valence vers les orbitaux Mg-(s, p) et Al-(p) de la partie supérieure de la bande de conduction. Le dernier pic est probablement dû aux transitions électroniques à partir des orbitaux O-2s situés dans la partie inférieure de la bande de valence (-15 eV à -20 eV). Il est intéressant de noter que la partie imaginaire reste nulle en deçà de l'énergie **4.7 eV** (la gamme infrarouge-visible). Cela reflète l'absence des interactions entre le milieu et les photons incidents. Par conséquent, la phase spinelle se comporte d'une manière transparente dans cette gamme d'énergie. À partir du spectre de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , la valeur calculée de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  de la phase spinelle est d'environ **2.7**. Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles (**2.89** [202], **2.61** [203], **3.112** [182]). On peut voir que la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  change lentement avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre dans la région d'ultraviolet une valeur maximale égale **3.94** à environ **8.47 eV**. Dans l'intervalle énergétique [**13 eV** à **17.75 eV**],  $\varepsilon_1(\omega)$  devient négative avec un minimum situé à environ **13.88 eV**. Cela signifie que la phase spinelle présente un caractère réfléchissant métallique dans cette gamme énergétique.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  ont été calculés à partir des équations (IV.30) et (IV.31) respectivement. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure **IV.23**. On peut remarquer que ces spectres sont très similaires aux spectres de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, d'où les pics observés dans les courbes de  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont originaires aux transitions électroniques expliqués auparavant. La valeur de l'indice de réfraction calculée près de la limite de zéro-fréquence (l'indice de réfraction statique  $n(0)$ ) est présentée dans le tableau **IV.15**, avec d'autres données expérimentales et théoriques [182, 203, 204]. Notre valeur s'accorde avec la valeur expérimentale mesurée [204] et les valeurs théoriques calculées par d'autres méthodes numériques [182, 203]. Nous pouvons voir à partir de la figure que l'indice de réfraction a une

allure croissante à basse énergie. Il change très peu dans la région infrarouge-visible, puis croît rapidement dans le domaine ultraviolet jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale égale **2.06** à environ **8.9 eV** (voir le tableau **IV.15**). Cette valeur élevée de  $n(\omega)$  nous indique que le spinelle se comporte comme un matériau opaque pour cette onde électromagnétique incidente. À haute énergie (plus de **25 eV**) l'indice de réfraction se stabilise vers **1**, valeur correspondante aux milieux transparents. À partir du spectre de coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , nous pouvons constater qu'il n'y a aucune absorption dans la région de faible énergie ( $k(\omega)$  est nul dans cette gamme énergétique) ; résultat qui indique que la phase spinelle est transparente aux rayonnements visible et infrarouge. L'absorption débute à environ **5.3 eV** (point correspond au gap d'énergie fondamentale), d'où le coefficient d'extinction commence à augmenter avec l'énergie des photons jusqu'à ce qu'il atteigne un sommet d'environ **1.58** dans la région ultraviolet. Cette valeur maximale de  $k(\omega)$  qui est plus élevée que celle obtenue pour les phases  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (**0.96**) et  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (**0.58**), suggère que la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  devrait être plus fluorescente dans l'ultraviolet par rapport aux autres phases.

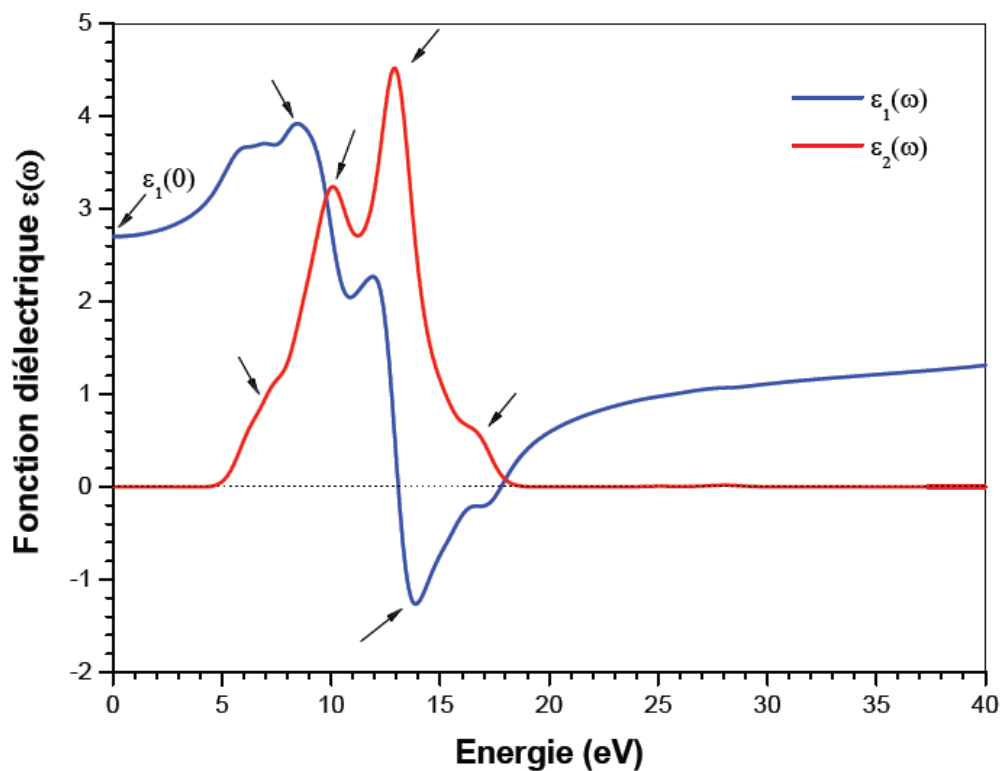
Les variations du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité optique  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon sont montrées dans les figures **IV.24** et **IV.25**, respectivement. Le spectre du coefficient d'absorption présente une large bande d'absorption allant de **5.3** à **19 eV** (gamme ultraviolet) avec un maximum situé à environ **13 eV** qui correspond au passage à zéro de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  (c'est-à-dire l'absence de la dispersion). À basse énergie l'absorption optique est nulle due au gap d'énergie. Si nous comparons les spectres d'absorption optique des trois phases étudiées, nous trouvons que la phase spinelle a une puissance d'absorption très importante lorsqu'elle est soumise à des rayonnements ultraviolets. En conséquence, la céramique dentaire à base de spinelle pourrait avoir une propriété fluorescente mieux que celle basée sur le disilicate de lithium ou le fluorapatite. Le spectre de la réflectivité optique montre que la réflexion de la lumière visible (la gamme **1.6 eV** à **3.26 eV**) est inférieure à **5.5%**, alors que dans la région d'ultraviolet (**12.5 eV** à **18.5 eV**), une augmentation remarquable de  $R(\omega)$  est observée avec un maximum d'environ **80%**. Cette augmentation coïncide parfaitement avec le passage de  $\varepsilon_1(\omega)$  au-dessous du niveau zéro. La faible réflexion ainsi que l'absence de l'absorption dans la région de basse énergie (inférieure à **3.26 eV**) confirmeraient la bonne transparence de la phase spinelle.

Finalement, au vu des propriétés physiques et mécaniques obtenues dans cette partie, il semble que le système céramique à base de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pourrait être un bon candidat pour les restaurations dentaires.

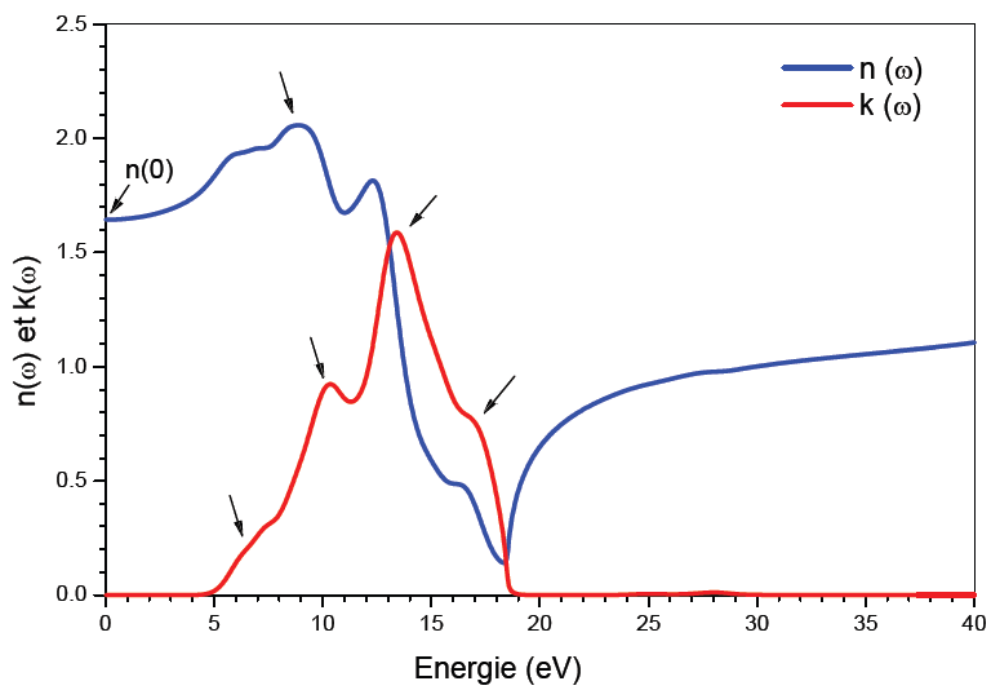
Composé	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	$n(\omega)$		
			Infrarouge	Visible	UV
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Nos calculs)	2.7	1.64	1.642–1.658	1.658–1.697	1.698–2.057
Résultats expérimentales	2.89 <sup>a</sup>	1.71 <sup>b</sup>	-	-	-
Résultats théoriques	2.61 <sup>c</sup>	1.61 <sup>c</sup>	-	-	-
	3.11 <sup>d</sup>	1.76 <sup>d</sup>			

<sup>a</sup> Référence [202] ; <sup>b</sup> Référence [204] ; <sup>c</sup> Référence [203] ; <sup>d</sup>Référence [182].

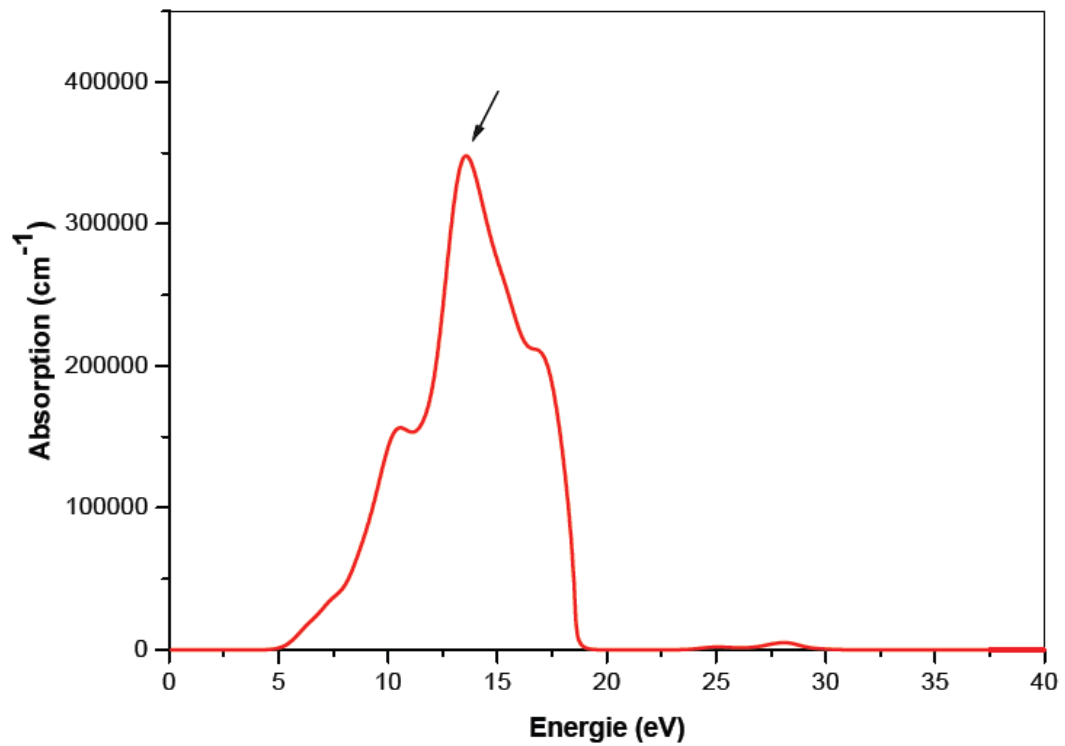
**Tableau IV.15.** Calcul de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n(0)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie pour la phase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en comparaison avec d'autres mesures expérimentales et théoriques.



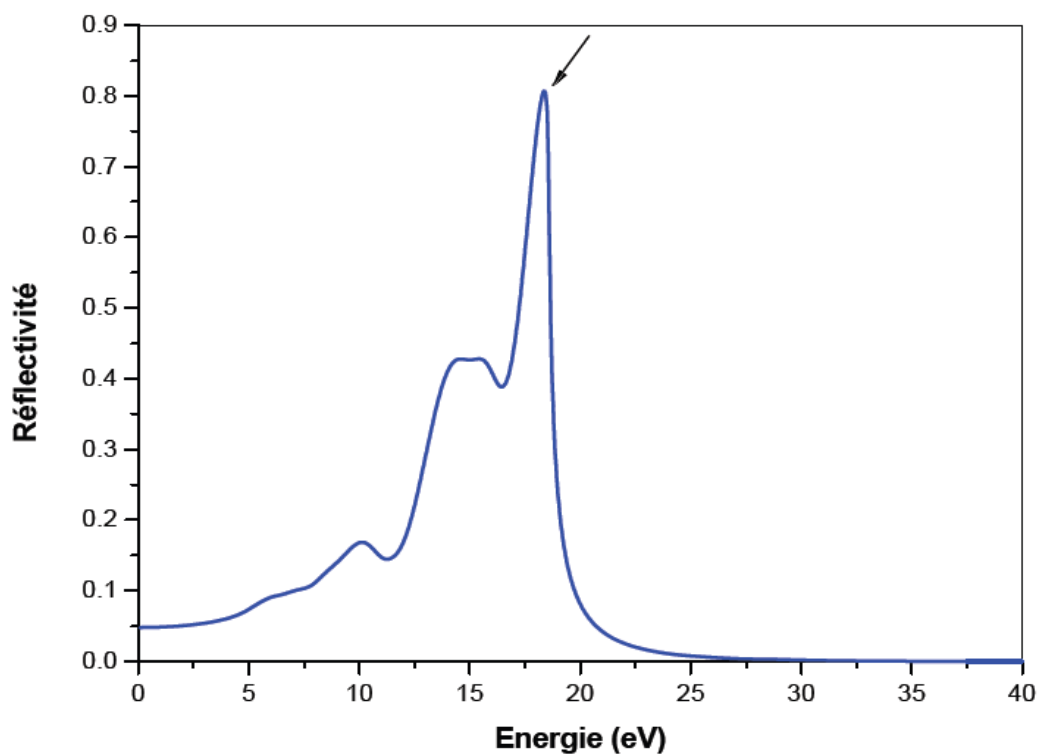
**Figure IV.22.** La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure IV.23.** L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure IV.24.** Spectre du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure IV.25.** Spectre de réflectivité optique  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composants formant les phases cristallines des céramiques dentaires, afin d'avoir une meilleure compréhension du comportement physique et mécanique de ces matériaux. En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et via une approche ab initio dite méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP, les diverses propriétés ont été calculées dans le cadre des deux approximations LDA et GGA.

Dans un premiers temps, nous avons d'abord effectué une caractérisation structurale par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature et la structure des phases présentent dans nos échantillons. Les résultats obtenus des paramètres de mailles sont ensuite optimisés dans le but d'obtenir les structures et les énergies de l'état fondamental (état d'équilibre) des trois phases distinguées. Le calcul des propriétés structurales du composé de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  montre que les paramètres de maille et le volume d'équilibre sont en bon accord avec celles obtenus expérimentalement. Nous avons constaté que nos résultats sont légèrement sous-estimés dans l'approximation LDA et surestimés dans la GGA comparativement à l'expérience, c'est l'effet habituel de ces deux approximations. Concernant le module de compressibilité  $B_0$ , la valeur calculée de cette grandeur est considérée prédictive, car nous ne disposons d'aucune valeur expérimentale ou théorique dans la littérature. Basée sur le calcul de l'enthalpie de formation, la stabilité structurale de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  a été évaluée. Le résultat de calcul indique que cette phase est énergétiquement plus stable. Pour l'étude des propriétés élastiques, nous avons d'abord commencé par le calcul des constantes élastiques indépendantes. Le calcul de ces derniers montre que la phase orthorhombique de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est stable contre les déformations élastiques. Aussi les résultats obtenus montrent que le composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est plus résistant à la compression que sa résistance aux déformations de cisaillement et que sa rigidité suivant la direction [010] est plus élevée par rapport aux deux directions [100] et [001]. À partir de ces constantes, nous avons calculé les modules d'élasticités polycristallins (modules de Young et de cisaillement), le coefficient de Poisson, le rapport  $B/G$ , le facteur d'anisotropie et la dureté de Vickers. Les résultats obtenus sont quelque peu différents des mesures expérimentales rapportées sur des vitrocéramiques contenant la phase de disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Nous avons constaté également que l'approximation GGA a permis d'obtenir des résultats plus proches à celles de l'expérience comparativement à la LDA. L'étude des propriétés élastiques nous a permis aussi de

prédire que la phase de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  a un comportement fragile et possède une faible anisotropie. Dans le cadre de l'étude les propriétés électroniques de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , notre calcul de la structure de bandes montre clairement d'une part, le comportement isolateur du composé  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et d'autre part, un gap indirect au point  $(N - \Gamma)$ . L'analyse de la densité d'états partielle suggère des interactions iono-covalentes pourraient être formés dans ce composé. On ce qui concerne les propriétés optiques, nous avons pu déterminer les différentes constantes optiques telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité optique au moyen de calcul des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe. L'analyse de la structure de bandes et la densité d'états donnent une explication détaillée de la réponse optique de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  et l'indice de réfraction statique  $n(0)$  ont été calculés aussi, et la valeur élevée du coefficient d'extinction dans l'ultraviolet suggère que le disilicate de lithium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  pourrait être un matériau fluorescent. D'après les spectres d'absorption et la réflectivité, la phase de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  est théoriquement transparente pour la lumière visible et l'infrarouge. Au vu de leurs excellentes propriétés optiques, la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  peut offrir à la vitrocéramique le contenant une haute translucidité.

Après avoir calculé les propriétés de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , nous avons passé à l'étude de la phase fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , en vue de développer et comparer ses caractéristiques fondamentales avec celles de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Dans le cadre de l'approximation GGA, les propriétés structurales de l'état fondamental sont calculées. En général, nos résultats de paramètres de réseau et le volume d'équilibre ainsi que le module de compressibilité sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques précédents. Nous avons constaté que la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est sensiblement moins compressible comparativement à la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  vu à sa valeur du module de compression qui est relativement plus élevée. La valeur calculée de l'enthalpie de formation qui est très proche de celle de l'expérience, indique aussi que la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est énergétiquement plus stable que celle de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , même à des températures élevée. Cela nous amène à conclure que les vitrocéramiques à base de cristaux de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  devraient être thermodynamiquement plus stables que ceux basés sur les cristaux de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Notre étude des propriétés élastiques de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  montre que les critères de stabilité sont vérifiés, elle est donc stable mécaniquement dans les conditions normale. Les valeurs du module de Young et le coefficient de Poisson prédit par nos calculs sont relativement différents comparativement aux valeurs expérimentales rapportées sur des vitrocéramiques contenant des cristaux de fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Cette différence peut être due à l'effet de la phase amorphe résiduelle. D'après les résultats du module de Young, le module de cisaillement et la dureté de Vickers, nous pouvons conclure que la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est moins dure que celle de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Cela suggère que les

vitrocéramiques à base de cristaux  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  devraient être mécaniquement plus résistantes que ceux basés sur des cristaux  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Concernant les propriétés électroniques, l'analyse de la structure de bandes a montré que la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  possède un caractère isolant avec un gap d'énergie indirect. Nous avons aussi constaté à partir de la densité d'états partielle que le composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est formé par des liaisons de type covalente-ionique. Les résultats des propriétés optiques à savoir, la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction statique sont trouvés inférieures à celles de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , cela est dû au fait que le gap d'énergie de ce dernier est inférieur à celui de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Aussi, le coefficient d'extinction est trouvé très faible dans la région ultraviolette comparé à celui de la phase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , ceci pourrait être une indication que cette dernière devrait être plus fluorescente que celle de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . À basse énergie (région visible et infrarouge) la phase fluorapatite est transparente, mais l'écart élevé entre son indice de réfraction simulé et celui de la matrice amorphe peut conduire à une luminosité élevée du matériau vitrocéramique.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude des propriétés de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Nos résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques utilisant d'autres approches numériques. Ce meilleur accord est obtenu en utilisant l'approximation LDA. Le résultat du module de compressibilité montre clairement que la phase spinelle est plus résistante au changement de volume comparativement aux autres phases étudiées. Nous avons constaté également à travers le calcul de l'enthalpie de formation que la phase spinelle présente une haute stabilité structurale. Ceci nous a permis de conclure que les systèmes céramiques dentaires à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sont thermodynamiquement plus stables que ceux basés sur  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . L'étude des propriétés mécaniques a montré que la phase spinelle est stable mécaniquement, de nature ductile et présente une forte anisotropie. Les valeurs obtenues de modules d'élasticités poly-cristallins ainsi que la valeur de la dureté, indiquent clairement que cette phase possède une rigidité très élevée par rapport aux autres phases étudiées. Donc, on peut conclure que la céramique dentaire à base de spinelle devrait être plus dure que celle basée sur le fluorapatite ou le disilicate de lithium. À travers les résultats de la structure électronique, nous pouvons conclure que le spinelle est un isolant à gap d'énergie direct, formé principalement par des liaisons ioniques. Nos résultats obtenus de l'étude de propriétés optiques indiquent que la phase spinelle est transparente aux rayonnements visibles et infrarouges, opaque dans l'ultraviolet et possède un comportement réfléchissant métallique aux ultraviolettes de grande énergie. De plus, l'absorption très élevée dans l'ultraviolet indiqué par les spectres optiques, suggère que le spinelle pourrait être un bon activateur du phénomène de la fluorescence. Aussi, ces caractéristiques

optiques ainsi que leur faible indice de réfraction (dans la région visible) font de lui un bon candidat pour les restaurations dentaires.

En conclusion, les résultats issus de cette étude numérique nous permettent d'affirmer que le comportement physique et mécanique des systèmes céramiques dentaires dépend fortement des propriétés intrinsèques des phases cristallines dont sont constitués ces matériaux. De plus, l'étude comparative entre les différentes phases a permis d'expliquer les observations expérimentales concernant l'origine de performance de chaque matériau dentaire de point de vue mécanique et optique (voir schéma 2 de chapitre I). En outre, compte tenu aux résultats obtenus par cette approche numérique et en particulier les propriétés mécaniques et optiques qui sont relativement proches à ceux fournis par l'expérience, on peut dire que la méthode de calcul utilisée a révélé sa fiabilité et sa puissance prédictive pour ce genre de matériaux. Cela nous encourage à explorer d'autres propriétés physiques, ainsi que d'autres matériaux dentaires en utilisant d'autres moyens de calculs plus puissants, nous permettront de prédire leurs propriétés physiques avec une grande précision.

# **Bibliographies**

**Bibliographies**

- [1]. J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1<sup>ère</sup> édition (2005).
- [2]. M. Helfer, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2012).
- [3]. J. M. Poujade, C. Zerbib, D. Serre, Céramiques dentaires, *Encycl. Méd. Chir. Dent*, 1, 101-117 (2004).
- [4]. M. Bolla, E. Leforestier, M. Muller, V. Pouyssegur, Structure des biomatériaux, *Encycl. Méd. Chir.*, (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-063-A-10, 9 (1997).
- [5]. R. Ogolnik, B. Picard, I. Denry, Cahiers de biomatériaux dentaires : 1. Matériaux minéraux, Paris, Masson, 96, (1992), 2. Matériaux organiques, Paris, Masson, 106, (1992)
- [6]. J. Dejou, Les céramiques, Société Francophone de Biomateriaux Dentaires, (2010).
- [7]. A. Morin, I. Lopez, J. L. Coeuriot, P. Millet , *EMC-Ondologie*, 1, 1-12 (2005).
- [8]. M. Ring, *Dentistry: an illustrated history*, New York: Abraham HN, Inc 81-160, (1985).
- [9]. D. W. Jones, Development of dental ceramics: an historical perspective. *Dent. Clin. North. Am.*, 29(4), 621-44 (1985).
- [10]. F. Gonzague, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2013).
- [11]. J. W. McLean, La science et l'art de la céramique dentaire, Une collection de monographies, 1<sup>ère</sup> édition, New Orleans, LA: Louisiana State University, École de médecine dentaire Programme de formation continue, (1974).
- [12]. A. M. DiMatteo, BA, M.P.S, T. A. Reynolds, The Evolution of Dental Ceramics, *Inside Dentistry*, Volume 9, Issue 6, (2013).
- [13]. K. Chotard, Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Toulouse III, (2013).
- [14]. K. Asgar, Casting metals in dentistry: past-present-future, *Adv. Dent. Res.*, 2(1), 33-43 (1998).
- [15]. G. Helvey, A History of Dental Ceramics, *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, Volume 31, Issue 4, (2010).
- [16]. K. F. Leinfelder, S. M. Kurdziolek, Contemporary CAD/CAM technologies: the evolution of restorative systems. *Pract. Proced. Aesthet. Dent.*, 16(3), 224-231 (2004).
- [17]. J. F. Roulet, N. Wilson, M. Fuzzi, *Pratique clinique en dentisterie conservatrice*, Paris: Editions Quintessence International, (2003).
- [18]. M. E. Franiatte, Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université de Nancy 1, (2005).

- [19]. G. Burdairon, *Abrégé de biomatériaux dentaires*, 2<sup>ème</sup> édition, Paris: Editions Masson, p306 (1990).
- [20]. J. M. Poujade, C. Zerbib, D. Serre, *Céramiques dentaires*. Editions techniques. *Encycl. Méd. Chir., Stomatologie-Odontologie*, 23-065-G-10, 11 (2003).
- [21]. J. L. Ferrari, M. Sadoun, *Classification des céramiques dentaires*, *Cah Prothèse*, 89, 17-26 (1995).
- [22]. J. L. Ferrari, M. Sadoun, *Céramiques dentaires*, *Encycl Méd Chir (Elsevier, Paris), Odontologie*, 23-065-G-10, (1995).
- [23]. J. F. Roulet, R. Janda, *Restaurations indirectes en céramique*, *Réal. Clin.*, 11, 441-459 (2000).
- [24]. J. F. Shackelford, R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, (2008).
- [25]. G. Dantelle, *Thèse de doctorat, Université de Paris VI*, (2006).
- [26]. F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.*, 122(1), 101 (1975).
- [27]. B. Rahal. *Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine*, (2011).
- [28]. C. Quemard Le Meins, *Stratégie prothétique. Volume 7, n° 1* (2007).
- [29]. M. El Jouad, *Thèse de doctorat, Université d'Angers, France*, (2010).
- [30]. C. Conreaux, *Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Henri Poincaré Nancy 1*, (2011).
- [31]. C. Pradines, *Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Henri Poincaré Nancy 1*, (2010).
- [32]. A. E. McLaren, R. A. Giordano II, *Quintessence Dent Techno*, 99-111 (2005).
- [33]. F. Mauny, X. Daniel, *Synergie Prothétique.*, 3(2), 109-118 (2001).
- [34]. J. F. Lasserre, P. Van Viet, J. M. Chevallier, *Stratégie Prothétique*, 5(4), 247-260 (2005).
- [35]. T. Vanel, *Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Henri Poincaré Nancy 1*, (2007).
- [36]. A. Zielinski, *Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Henri Poincaré Nancy 1*, (2009).
- [37]. E. El-Meliegy, R. V. Noort, *Glass and glass ceramic for medical applications*, (2012).
- [38]. A. A. Griffith, *The phenomena of rupture and flow in solids*, *Phil. Trans. Roy. Soc. Of London*, A221, 163-197 (1920).
- [39]. H. Fathi, A. Johnson, R. Van Noort, *Dental Materials*, 21, 846-851 (2005).
- [40]. V. Bennani, C. A. Baudoin, D. Serre, *Actual Odonstomatol*, 210, 157-166 (2000).
- [41]. P. Magne, *I. D. Inf. Dent.*, 6, 373-381 (1999).



- [42]. <http://www.adf.asso.fr/>. Association Dentaire Française, Les céramo-céramiques, Paris: dossiers ADF, p63 (2005).
- [43]. D. Benkhadra, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [44]. Y. Allardy, Une nouvelle céramique : l'Empress, Réal Clin, 2(4), 477-488 (1991).
- [45]. H. J. Conrad, W.J. Seong, I. J. Pesun, J. Prosth. Dent., 98(5), 389-404 (2007).
- [46]. G. Hugel, Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université de Nantes, (2008).
- [47]. M. Schweiger, W. Holland, M. Frank, Quintessence Int, 22:143-151 (1999).
- [48]. I. Berrada, B. El-Mohtarim, J. El-Bernoussi, Cahiers De Prothèse, 139, (2007).
- [49]. P. Margossian, G. Laborde, Encycl Méd Chir, odontologie, 28-740-V-10, p8 (2008).
- [50]. <http://www.ivoclarvivadent.com/>. Ivoclar Vivadent, IPS e.max Rapport Scientifique, Vol 01, (2001-2011).
- [51]. <http://www.ivoclarvivadent.com/>. IPS e.max - Vitrocéramique au disilicate de lithium.
- [52]. <http://www.ivoclarvivadent.com/>. Ivoclar Vivadent. IPS e.max. Extraits du Rapport Scientifique. Vol 02, (2001-2013).
- [53]. A. Grira, Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Toulouse III, (2013).
- [54]. <http://www.ivoclarvivadent.com/>. Ivoclar Vivadent. IPS e.max<sup>®</sup>. Mode d'emploi, (2009).
- [55]. <http://www.ivoclarvivadent.com/>. Ivoclar Vivadent AG. Scientific Documentation IPS e.max<sup>®</sup> Press. Edition: Septembre (2005).
- [56]. D. Brodtkin, C. Panzera, P. Panzera, Lithium Disilicate Glass-ceramics, Patent Application Publication, 17, (2003).
- [57]. <http://www.ivoclarvivadent.fr/>. Ivoclar Vivadent. IPS e.max<sup>®</sup> Lithium Disilicate: The Future of All-Ceramic Dentistry, (2009).
- [58]. J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology, (2 ed.), Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, (2005).
- [59]. M. Mahmoud, Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, (2007).
- [60]. M. R. Lindsay, Thèse de mastère, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, (2012).
- [61]. G. Fougerais, J. Le Pan, Synergie Prothétique, 2(5), 341-350 (2000).
- [62]. M. Albakry, M. Guazzato, M.V. Swain, J. Prosthet. Dent., 89, 374-380 (2003).
- [63]. H. X. Berge, J. A. Sorensen, D. Edelhoff, J. Dent. Res., 80, 57 (2001).
- [64]. J. A. Sorensen, H. X. Berge, D. Edelhoff, J. Dent. Res., 79, 217 (2000).
- [65]. K. J. Anusavice, A. D. Bona, J. J. Mecholsky, J. Dent. Res., 80, 544 (2001).

- [66]. K. Ludwig, S. Kubick, S. Klopfer, *Int Symp Crystallization in Glasses and Liquids*, 73, 293-317 (2000).
- [67]. R. Marx, H. Fischer, M. Weber, F. Jungwirth, *Dtsch Zahnärztl Z*, 56, 90-98 (2001).
- [68]. M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, M. V. Swain, *Dent. Mater.*, 20, 441-448 (2004).
- [69]. M. Albakry, M. Guazzato, M. V. Swain, *J. Dent.*, 31, 181-188 (2003).
- [70]. D. Edelhoff, J. A. Sorensen, *J. Dent. Res.*, 80, 600 (2001).
- [71]. C. Norguet, Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université de Nantes (2004).
- [72]. J. F. Roulet, S. Herder, *Seitenzahnversorgung mit adhäsiv befestigten Keramikinlays*, Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin, (1985).
- [73]. J. W. McLean, *Wissenschaft und Kunst der Dentalkeramik*, Verlag "Die Quintessenz", Berlin, (1978).
- [74]. K. J. Anusavice, *Degradability of Dental Ceramics*, *Adv. Dent. Res.*, 6, 82-89 (1992).
- [75]. <http://www.ivoclarvivadent.fr/>. Ivoclar Vivadent. IPS e.max<sup>®</sup> Ceram. Mode d'emploi, (2009).
- [76]. Ivoclar Vivadent. *Scientific Documentation IPS e.max<sup>®</sup> Ceram* (2005).
- [77]. S. Perelmuter, J. De Cooman, M. Degrange, F. Ielièvre, A. Lecardonnell, M. Pompignoli, P. Rocher, *Association Dentaire Française*, page 10-29 (2005).
- [78]. C. Schirra, *Rev Mens Suisse Odontostomatol*, Vol 108, 7 (1998).
- [79]. T. Norbert, *VITA All-Ceramics Systems-VITA In-Ceram Classic SPINELL*, Bad Säckingen, Germany, Edition 2005.
- [80]. L. Pröbster, M. Groten, *VITA All-Ceramics-VITA In-Ceram<sup>®</sup> Guide for all-ceramic restorations in the dental practice*, Edition 2006.
- [81]. A. Véron, Thèse doctorat en chirurgie dentaire, Université Claude Bernard-Lyon 1, France (2015).
- [82]. F. Bassani, G. P. Parravicini, *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger, Oxford; New York: Pergamon Press, (1975).
- [83]. E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28, 1049 (1926).
- [84]. E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 361(1926).
- [85]. M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 74, 1 (1927).
- [86]. P. Kiréev, *La physique des semiconducteurs*, 2<sup>ème</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [87]. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89 (1928).
- [88]. V. Fock, *Z. Phys.*, 61, 126 (1930).
- [89]. L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23, 542-548 (1928).
- [90]. E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).

- [91]. P. C. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [92]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133 (1965).
- [93]. V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation, New York, (1995).
- [94]. P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542 (1927).
- [95]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, 566 (1980).
- [96]. J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [97]. L. Heldin, B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys., 4, 2064 (1971).
- [98]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [99]. U. Von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev B 21, p 2222 (1980).
- [100]. D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43, 1494 (1979).
- [101]. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [102]. D.R. Hamann, Phys. Rev. B 40, 2980 (1989).
- [103]. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [104]. F. Bloch, Z. Phys., 59, 208 (1929).
- [105]. S. Denzler, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, (2004).
- [106]. D. J. Hadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, p5747 (1973).
- [107]. J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen, J. Phys. C 6, 1572 (1973).
- [108]. R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, Phys. Status Solidi, 119, 9 (1983).
- [109]. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188-5192 (1976).
- [110]. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [111]. <http://www.abinit.org>
- [112]. <http://www.icmab.es/siesta/>
- [113]. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502 (2009).
- [114]. <http://www.castep.org/>. K. Refson, communication personnelle sur le CASTEP Forum (<https://www.jiscmail.ac.uk/cgi-bin/webadmin?A0=CASTEP>); Re: About symmetry in CASTEP, 12 avril 2010, (2010).
- [115]. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev of Mod Phys 64, 1045 (1992).

- [116]. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *Jour of Phys: Condens. Matter.*, 14, 2744 (2002).
- [117]. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zeitschrift für Kristallographie* 220, 567 (2005).
- [118]. G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [119]. N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1337 (1997).
- [120]. B.H.W.S. De Jong, H.T.J. Supèr, A.L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal, and J.C. Fischer, *Acta. Crystallogr. Sect. B* 54, 568 (1998).
- [121]. C. M. Hughes, M. Cameron, K. Crowley, *Am. Mineral.*, 74, 870-876 (1989).
- [122]. H. Sawada, *Mater. Res. Bull.*, 30, 341 (1995).
- [123]. I. L. Denry, J. A. Holloway, *Dental Materials* 20, 213-219 (2004).
- [124]. V. Cocula, F. Starrost, C.W. Stuart, E. A. Carter, *J. Chem. Phys.*, 119, 7659-7671 (2003).
- [125]. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Teubner, (1928).
- [126]. A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929).
- [127]. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65, 349 (1952).
- [128]. F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83, 1257 (1978).
- [129]. Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 32, 345-350 (2014).
- [130]. Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, and M. S. Aida, *J. Elec. Mater.*, 45, 5082-5095 (2016).
- [131]. C. Kittel, *Physique de L'état Solide*, 7<sup>ème</sup> ed., (1996).
- [132]. D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, (1972).
- [133]. W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik*, Teubner, Leipzig, (1910), Retrieved November 29, (2016).
- [134]. P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.*, 84, 4891-4904 (1998).
- [135]. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford, (1985).
- [136]. J. P. Watt, *J. Appl. Phys.*, 50, 6290-6295 (1979).
- [137]. S. F. Pugh, *Philos. Mag.*, 45, 823-843 (1954).
- [138]. I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators Handbook*, Naukova Dumka, Kiev, 60-180 (1983).
- [139]. X. Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Intermetallics*. 19, 1275-1281 (2011).
- [140]. S. Huang, B. Zhang, Z. Huang, W. Gao, P. Cao, *J. Mater. Sci.*, 48, 251-257 (2013).

- [141]. H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, Ali H. Reshak, *Physica B.*, 405, 3515-3519 (2010).
- [142]. E. Menéndez-Proupin, S. Cervantes-Rodriguez, R. Osorio-Pulgar, M. Franco-Cisterna, H. Camacho-Montes, and M. E. Fuentes, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 4, 1011 (2011).
- [143]. R. Fuzeng, Lu. Xiong, L. Yang, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 26, 59-67 (2013).
- [144]. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14, 2717 (2002).
- [145]. H. A. Kramers, *Atti Cong. Intern. Fisica.*, 2, 545 (1927).
- [146]. R. L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.*, 12, 547 (1926).
- [147]. M. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford University Press, New York, (2001).
- [148]. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic, New York, (1972).
- [149]. J. S. De Almeida, R. Ahuja, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 061913 (2006).
- [150]. D. E. Voigt and S. L. Brantley, *J. Cryst. Growth.*, 113, 527-539 (1991).
- [151]. A. Alemi, S. Khademinia, S. W. Joo, M. Dolatyari, and A. Bakhtiari, *Inter. Nano. Lett.*, 3, 14 (2013).
- [152]. T. Völkel, H. Bürke, F. Rothbrust, M. Schweiger, H. Kerschbaumer, and A. Stiefenhofer, Report No. 17, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, June 2006.
- [153]. C. X. Li, Y. H. Duan, and W. C. Hu, *J. Alloy. Compd.*, 619, 66 (2015).
- [154]. I. Khattech, M. Jemal, *Thermochim. Acta.*, 298, 23 (1997).
- [155]. K. Ardhaoui, M.V. Coulet, A. Ben Cherifa, J. Carpena, J. Rogez, M. Jemal, *Thermochim. Acta.*, 444, 190 (2006).
- [156]. F.J.A.L. Cruz, M.E.M da Piedade, J.C.G. Calado, *J. Chem. Thermodyn.* 37, 1061 (2005).
- [157]. H. Njema, M. Debbichi, K. Boughzala, M. Said, K. Bouzouita, *Mater. Res. Bulletin.*, 51, 210 (2014).
- [158]. K. Tönsuaadu, K.A. Gross, L. Plüduma, M. Veiderma, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110, 647 (2012).
- [159]. F. Kracek, *J. Phys. Chem.*, 34, 2641 (1930).
- [160]. L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, *Theory. Phys. Rev. B* 51 17431 (1995).
- [161]. H.S. Yoon, R.E. Newnham, *Am. Miner.*, 54, 1193-1197 (1969).
- [162]. M. Sha, Z. Li, R.C. Bradt, *J. Appl. Phys.*, 75, 7784-7787 (1994).
- [163]. J. P. Watt, L. Peselnick, *J. Appl. Phys.*, 51, 1525 (1980).
- [164]. N. Ereifej, F.P. Rodrigues, N. Silikas, D.C. Watts, *Dent. Mater.*, 27, 590-597 (2011).
- [165]. A.R. Studart, F. Filser, P. Kocher, H. Heinz Lüthy, L.J. Gauckler, *Dent. Mater.*, 23, 115-123 (2007).

- [166]. H. Zhai, X. Li, J. Du, *Materials Transactions*. 53, 1247–1251 (2012).
- [167]. H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 261904 (2008).
- [168]. N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, S. Aydin, *J. Alloy. Comp.*, 546, 157-164 (2013).
- [169]. G. Chen, P. Zhang, *Defence Technology*, 9, 131-139 (2013).
- [170]. D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, *Sol. Stat. Sci.*, 12, 864 (2010).
- [171]. J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer, *Philos. Mag. Lett.* 85, 77 (2005).
- [172]. L. Calderin, M.J. Stott, A. Rubio, *Phys. Rev. B* 67, 134106 (2003).
- [173]. P. Rulis, L.Z. Ouyang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 70, 155104 (2004).
- [174]. D.R. Penn, *Phys. Rev.*, 128, 2093 (1962).
- [175]. K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3279 (1999).
- [176]. L.W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, *Phys. Chem. Miner.*, 13(4), 215-220 (1986).
- [177]. K. Belakroum, Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [178]. R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhaf, *Phys. Lett. A* 344, 271-279 (2005).
- [179]. F. Nestola, T. B. Ballaran, T. B. Zunic, F. Princivale, L. Secco, A. Dal Negro, *Am. Miner.*, 92, 1838-1843 (2007).
- [180]. D. Levy, A. Pavese, M. Hanfland, *Am. Miner.*, 88, 93-98 (2003).
- [181]. A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, *Eur. Phys. J. B* 56, 1-5 (2007).
- [182]. S. M. Hosseini, *Phys. stat. sol. (b)* 245, 2800-2807 (2008).
- [183]. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., (1982).
- [184]. J. F. W. Bowles, R. A. Howie, D. J. Vaughan, J. Zussman. *Rock-forming Minerals: Non-Silicates: Oxides, Hydroxydes and Sulphides*, 2<sup>nd</sup> ed, Vol 5A, p366 (2011).
- [185]. B. Tu, H. Wang, X. Liu, W. Wang, Z. Fu, *J. Eur. Ceram. Soci.*, 36, 1073-1079 (2016).
- [186]. H. Moriwake, I. Tanaka, F. Oba, Y. Koyama, H. Adachi, *Phys. Rev. B* 65, 153103 (2002).
- [187]. L. Torkian, M. M. Amini, Z. Bahrami, *J. Inorg. Mater.*, 26(5), 550-553 (2011).
- [188]. M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* 41, 10311 (1990).
- [189]. M. J. Mehl, B. M. Klein and D. A. Papaconstantopoulos, in: J. H. West-Brook, R. L. Fleisher (Eds), *Principles Intermetallic Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, Chapter 9 (1995).
- [190]. M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).
- [191]. A. Yoneda, *J. Phys. Earth.*, 38, 19 (1990).

- [192]. J. Hanies, J. M. Léger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31, 1 (2001).
- [193]. T.J. Mroz, T.M. Hartnett, J.M. Wahl, L.M. Goldman, J. Kirsch, W.R. Lindberg, *US. Proc. SPIE.* 64, 5786 (2005).
- [194]. M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, M. Causà, *Phys. Rev. B* 49, 14179 (1994).
- [195]. H. Yao, L. Ouyang, W.Y. Ching, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(10), 3194 (2007).
- [196]. S. Ban, *Jap. Dent. Sci. Rev.*, 44, 3 (2008).
- [197]. A. L. Ivanovskii, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, 36, 179 (2013).
- [198]. X. Jiang, J. Zhao, A. Wu, Y. Bai, X.J. Jiang, *J. Phys.: Condens. Matter.* 22, 315503 (2010).
- [199]. A. Krell, A. Bales, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8, 1108 (2011).
- [200]. Y. Zou, S. Gréaux, T. Irifune, B. Li, Y. Higo, *J. Phys. Chem. C* 117, 24518 (2013).
- [201]. M.L. Bortz, R.H. French, D.J. Jones, R.V. Kasowski, F.S. Ohuchi, *Phys. Scr.* 41, 537 (1990).
- [202]. N.N. Boguslavskaya, E. F. Venger, N. M. Vernidub, Yu. A. Pasechnik, K.V. Shportko, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 5, 95 (2002).
- [203]. B. Amin, R. Khenata, A. Bouhemadou, I. Ahmad, M. Maqbool, *Physica B* 407, 2588-2592 (2012).
- [204]. GEMSELECT, <http://www.gemselect.com/gem-info/spinel/spinel-info.php>.

# Prediction from different crystalline phases the physical and mechanical properties of dental ceramics

## Abstract

We have used the pseudo-potential and plan wave method (PP-PW) based on density functional theory (DFT) to examine the physical and mechanical properties of dental ceramics systems based on the crystals  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , by calculating the structural properties, phase stability, elastic properties, electronic and optical properties of these crystals (phases). The various properties were calculated in the framework of the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) using CASTEP code. The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameters, cell volume and the bulk modulus are generally in good agreement with the available experiment and theoretical results. The structural stability of the different phases was evaluated by calculating their formation enthalpies. The obtained results show that these phases are energetically more stable, thus suggesting the thermodynamic stability of the studied materials. Our study of elastic properties indicates also that these phases are mechanically stable in the normal conditions. Our values of the polycrystalline elastic moduli are relatively close to the experimental values, thus indicating the reliability and the predictive power of the applied method. We have found from these values and the hardness values that the lithium disilicate phase ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) exhibits a higher stiffness than that fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), but it is less hard than the spinel phase ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). To further elucidate the insulating nature of the different dental systems, we have calculated the band structure and density of states (DOS) of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  compounds. The calculations indicate that these phases have an insulator character. Optical parameters such as refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient and optical reflectivity have been determined from the calculations of the complex dielectric function of these compounds. The results obtained allowed as to provide an insight into the optical behavior of the studied materials.

**Key words:** Ab-initio calculations, Dental ceramics, Structural stability, Elastic properties, Electronic and optical properties.



## التنبؤ من خلال مختلف الأطوار البلورية بالخواص الفيزيائية والميكانيكية لسيراميك الأسنان

### ملخص

استعملنا في هذا العمل طريقة شبه الكمون والموجة المستوية (PP-PW) التي تركز على النظرية الوظيفية للكثافة الالكترونية (DFT) لدراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية لأنظمة سيراميك الأسنان المشكلة أساسا من الأطوار البلورية  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ،  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  و  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  وذلك بحساب الخواص البنيوية، الاستقرار الطوري، الخواص المرورية، الالكترونية و الضوئية لهذه الأطوار. تم حساب مختلف الخصائص في إطار تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) بمساعدة برنامج CASTEP. نتائج حساب الخواص البنيوية مثل مقادير ثابت الشبكة، حجم التوازن و معامل الانضغاط متوافقة عموما مع النتائج التجريبية و القيم النظرية المتوفرة. الاستقرار البنيوي لمختلف الأطوار تم تقييمه عن طريق حساب أنتالبية تكوينهم. أظهرت النتائج أن هذه الأطوار هي طاقويا جد مستقرة ، مما يشير بالتالي إلى الاستقرار الترموديناميكي للمواد المدروسة. نتائج دراستنا للخصائص المرورية تشير أيضا إلى الاستقرار الميكانيكي لهذه الأطوار في الشروط العادية. قيم معاملات المرونة وجدناها قريبة نسبيا من القيم التجريبية، الشيء الذي يدل على موثوقية الطريقة المستعملة وقدرتها التنبؤية. قد تبين لنا من خلال هذه القيم وقيم الصلابة أن الطور  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  أكثر صلابة من طور  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ، و لكن مع ذلك فهو أقل صلابة من الطور  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . لتوضيح الطابع العازل لمختلف أنظمة سيراميك الأسنان قمنا بحساب البنية الالكترونية وكثافة الحالات (DOS) للمركبات  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ،  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  و  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . نتائج الحساب تشير إلى الخاصية العازلة لهذه المركبات. المعايير الضوئية مثل : معامل الانكسار، معامل الانقراض، معامل الامتصاص والانعكاس الضوئي قد تم تحديدها من خلال حساب الدالة العازلة المركبة لهذه الأطوار. النتائج المتحصل عليها سمحت لنا بتقديم نظرة عامة عن السلوك الضوئي للمواد المدروسة.

**الكلمات المفتاحية:** حساب ab-initio ، سيراميك الأسنان، الاستقرار البنيوي، الخصائص المرورية، الالكترونية و الضوئية.

## Résumé

Nous avons utilisé la méthode du pseudo potentiel et onde plane (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif est d'examiner les propriétés physiques et mécaniques des systèmes céramiques dentaires basés sur les cristaux  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , en calculant les propriétés structurales, la stabilité de phases, les propriétés élastiques, électroniques et optiques de ces cristaux (phases). Les diverses propriétés ont été calculées dans le cadre de l'approximation de la densité local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) à l'aide du code de calcul CASTEP. Les résultats de calcul des propriétés structurales tels que les paramètres de réseau et le volume d'équilibre ainsi que le module de compressibilité sont généralement en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques disponibles. La stabilité structurale de différentes phases a été évaluée via le calcul de leurs enthalpies de formation. Les résultats obtenus montrent que ces phases sont énergétiquement plus stables, suggérant ainsi la stabilité thermodynamique des matériaux étudiés. Notre étude des propriétés élastiques indique aussi que ces phases sont stables mécaniquement dans les conditions normale. Nos valeurs de modules d'élasticités polycristallins sont relativement proches des valeurs expérimentales, indiquant ainsi la fiabilité et le pouvoir prédictif de la méthode appliquée. Nous avons constaté d'après ces valeurs ainsi que les valeurs de la dureté, que la phase de disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) présente une rigidité plus élevée que celle de la fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), mais cependant elle est moins dure que la phase spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Pour mieux élucider la nature isolante de différents systèmes dentaires, nous avons calculé la structure de bandes électroniques et la densité d'états (DOS) des composants  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Les calculs nous indiquent que ces phases possèdent un caractère isolant. Les paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité optique ont été déterminés à partir des calculs de la fonction diélectrique complexe de ces composés. Les résultats issus nous ont permis de fournir un aperçu sur le comportement optique des matériaux étudiés.

**Mots-clés :** Calculs ab-initio, Céramique dentaire, Stabilité structurale, Propriétés élastiques, électroniques et optiques.

# **Publications**

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

[www.elsevier.com/locate/jmbbm](http://www.elsevier.com/locate/jmbbm)

## Short Communication

# Computational study of structural, elastic and electronic properties of lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) glass-ceramic

Zine Elabidine Biskri<sup>a,\*</sup>, Habib Rached<sup>b,\*\*</sup>, Merzoug Boucheur<sup>a</sup>,  
Djamel Rached<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Unité de recherche sciences des matériaux et applications, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algérie

<sup>b</sup>Laboratoire des matériaux magnétiques, Département de physique, Faculté des sciences, Université Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès 22000, Algérie

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 24 September 2013

Received in revised form

21 October 2013

Accepted 24 October 2013

Available online 17 December 2013

## Keywords:

Glass-ceramics

Lithium disilicate crystal

Structural properties

Elastic properties

Electronic properties

## ABSTRACT

The objective of this study is to investigate theoretically the structural, elastic and electronic properties of Lithium Disilicate (LD) crystal ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), using the pseudo potential method based on Density Functional Theory (DFT) with the Local Density Approximation (LDA) and the Generalized Gradient Approximation (GGA). The calculated structural properties namely the equilibrium lattice parameters and cell volume are in good agreement with the available experimental results. However, for the LD crystal elastic moduli: Shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\nu$  we have found a discrepancy between our theoretical values and experimental ones reported in polycrystalline sample containing LD crystals. The calculated elastic properties show that LD is more rigid compared with other components. We also investigated the mechanical stability of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound and we have noticed that this compound is stable against elastic deformations. On the basis of shear to bulk modulus ratio analysis, we inferred that  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound is brittle in nature. In order to complete the fundamental characteristics of this compound we have measured the elastic anisotropy. Our results for the energy band structure and Density of States (DOS) show that  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound has an insulator characteristic.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The glass-ceramics are biphasic polycrystalline materials, constituted of an amorphous phase in which the crystallized particles, called crystallites, are distributed; their number and

size control the final material properties (physical, mechanical and optical properties). Lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) was firstly classified as glass-ceramic material by Stookey (1959). Following this, lithium disilicate glass-ceramic became the subject of a considerable amount of research. It was developed by Beall

\*Corresponding author. Tel.: +213 670 257 508.

\*\*Corresponding author.

E-mail addresses: [biskriz@yahoo.fr](mailto:biskriz@yahoo.fr) (Z.E. Biskri), [habib\\_rached@yahoo.fr](mailto:habib_rached@yahoo.fr) (H. Rached).

(1971), Freiman and Hench (1972) in multicomponent glass systems. Later, the structure of lithium disilicate glass and its corresponding crystal were well known and have been studied for a number of years (Hannon et al., 1992; Soares Jr et al., 2003). Lithium disilicate glass-ceramic contains two solid phases: the amorphous phase and the crystalline one. The lithium disilicate crystal phase ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) melts congruently at 1033 °C and has a stoichiometric composition. The structure of orthorhombic lithium disilicate crystals involves corrugated sheets of  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  on the (0 1 0) plane that gives excellent mechanical properties for the glass-ceramic material (Holand and Beall, 2002). Some researchers have investigated the mechanical properties of this material. Goharian et al. (2010) have reported 3-point flexural strength of 280 MPa for a lithium disilicate glass-ceramics sample. Hölland et al. (2000) studied the microstructure and properties of different dental glass-ceramics and reported a fracture toughness value for lithium disilicate glass-ceramics of  $3.3 \pm 0.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ . The mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic of IPS Empress 2 system have been studied by Sang-Chun (2002) and reported a fracture toughness and flexural strength values of  $3.2 \text{ MPa m}^{1/2}$  and 334 MPa respectively for this material. The elastic constants, Vickers hardness, and fracture toughness of lithium disilicate glass-ceramic have been examined by Denry and Holloway (2004). Owing to its remarkable mechanical properties, this material is widely used for various biomedical applications (Schweiger et al., 1999; Hölland et al., 2000), and is suitable for use in restorative dental applications (Hölland et al., 2009).

According to the results of several experimental studies achieved to determine the physical and mechanical properties of a glass-ceramics, it seems that the composition and structural properties of crystallites are important factors for evaluating the mechanical and physical properties of this material. In this context a theoretical study is carried out, in the present work, on a lithium disilicate crystal ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) which is the essential component of a glass-ceramic, in order to know these structural, mechanical and electronic properties. In order to examine the above properties of the  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound, ab initio study has been adopted, using the pseudo potential method based on the DFT (density functional theory) with the approximation (LDA) and (GGA) for the exchange potential and correlation.

## 2. Computational methods

In the present work, DFT is used as implemented in the castep code (Segall et al., 2002). The Vanderbilt ultrasoft pseudo potential (Vanderbilt, 1990) was used with the cutoff energy of 340 eV for the considered structure  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . The k point of  $4 \times 2 \times 5$  for orthorhombic Ccc2 is generated using the Monkhorst–Pack scheme (Monkhorst and Pack, 1976; Pack and Monkhorst, 1977). The exchange and correlation functional are treated by both the Local Density Approximation (LDA) (Ceperley and Alder, 1980; Perdew and Zunger, 1981) and the Generalized Gradient Approximation (GGA) (Perdew et al., 1996). The tolerances for geometry optimization were set as the difference in total energy being within  $10^{-5} \text{ eV/atom}$ , the maximum ionic Hellmann–Feynman force within  $3 \times 10^{-2} \text{ eV/Å}$ , the maximum ionic displacement within  $10^{-3} \text{ Å}$ , and the

maximum stress within 0.05 GPa. The calculated bulk and shear moduli are from the Voigt–Reuss–Hill approximations (Voigt, 1928; Reuss, 1929; Hill, 1952).

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural properties

In order to calculate the ground states properties of the Lithium Disilicate crystal ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), such as the equilibrium lattice parameters ( $a_0$ ,  $b_0$  and  $c_0$ ) and bulk modulus B, we have optimized the crystal structure of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  using the structural data from the works of De Jong et al. (1998) listed in Table 1.

Our results of equilibrium lattice and bulk modulus obtained from LDA as well as GGA calculations along with the experimental values are indicated in Table 2.

The calculated lattice parameters ( $a_0$ ,  $b_0$  and  $c_0$ ) and our calculated cell volume per formula unit V are in good agreement with the experimental results. It can be noted that the theoretically estimated equilibrium lattices parameters and cell volume are underestimated in our LDA calculation by comparison to the experimental values and overestimated, comparatively to our GGA calculation. Concerning the result of the bulk modulus, to the best of our knowledge, there are neither experimental nor theoretical data for  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound that are available to be compared with our theoretical results.

### 3.2. Elastic properties

The elastic properties define the properties of a material that undergoes stress, deforms and then recovers to its original shape after stress ceases. These properties play an important part in providing valuable information about the bonding characteristic between adjacent atomic planes and the anisotropic character of the bonding and structural stability. There are 21 independent elastic constants  $C_{ij}$ , but the symmetry of orthorhombic crystal reduces this number to only nine independent elastic constants namely  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  and  $C_{23}$ . The elastic constants are identified as proportional to the second order coefficient in a polynomial fit of the total energy as a function of the distortion parameter  $\delta$  (Wallace, 1972). In this work, we have considered, in the present work, only small lattice distortions in order to remain within the elastic limit of the crystal. In the following, we have listed the relevant formulas needed to obtain the elastic constants of orthorhombic crystals. The internal energy of a crystal under strain,  $\delta$ , can be expanded as a Taylor series in powers of the strain tensor with respect to the initial internal energy of the unstrained crystal in the following way:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \xi_j \right) + O(\delta^3). \quad (1)$$

The volume of the unstrained system is denoted  $V_0$  when  $E(V_0, 0)$  is the corresponding total energy. The factor  $\xi_i$ , takes the value 1 if the index i is equal to 1, 2, or 3 and the value 2 if the number is equal to 4, 5, or 6. In the above equation,  $\tau_i$ , is an element in the stress tensor. We need nine diffe-

**Table 1 – The atomic positions before and behind optimization of crystal structure  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .**

Structure: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Space group: Orthorhombic Ccc2 $n^\circ=37$ , $Z=4$							
Before optimization <sup>a</sup>				Behind optimization			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Li	0.8484	0.9418	0.510	Li	0.8494	0.9434	0.5050
Si	0.3448	0.8515	0.5075	Si	0.3432	0.8528	0.5070
O1	0.1703	0.9278	0.5978	O1	0.1668	0.9292	0.6050
O2	0.5924	0.8623	0.6716	O2	0.5943	0.8639	0.6712
O3	0.25	0.75	0.5639	O3	0.25	0.75	0.5611

<sup>a</sup> The atomic positions from the works of De Jong et al. (1998).

**Table 2 – Calculated equilibrium lattice parameters ( $a_0$ ,  $b_0$  and  $c_0$ ), volume ( $V$ ) and bulk modulus ( $B$ ).**

Structure	$a_0(\text{Å})$	$b_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$B(\text{GPa})$
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$					
(LDA)	5.708(7)	14.401(7)	4.712(9)	387.48	77.152
(GGA)	5.920(9)	14.800(2)	4.858(2)	425.73	67.966
(Exp) <sup>a</sup>	5.807	14.582	4.773	404.2	

<sup>a</sup> Experimental values (De Jong et al., 1998).

rent strains to determine the elastic constants. The nine distortions used in the present investigation are described in the works of Ravindran et al. (1998). Once the elastic constants have been determined, other mechanical parameters will be calculated; namely shear modulus  $G$  (GPa), Young's modulus  $E$  (GPa) and Poisson's ratio  $\nu$ , using the following formulas (Watt, 1979):

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \tag{2}$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \tag{3}$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \tag{4}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{5}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{6}$$

In the above formulas, the subscript  $V$  denotes the Voigt approximation and  $R$  denotes the Reuss approximation. In the Eq. (3), the  $S_{ij}$  are the elastic compliance constants. The elastic constants and elastic moduli (in GPa) of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound have been listed in Table 3, calculated within the LDA and GGA approximation.

As far as we know, there are neither available experimental nor theoretical data of elastic properties of purely lithium disilicate or textured monocrystalline sample to compare with our ab initio results. The present work is the first theoretical prediction for these quantities. However, several existing experimental results are dealing with glass-ceramic composed of about

60% LD crystalline phase. Hence due to lack of experimental and theoretical results for this compound, we compare our results with Denry and Holloway (2004) ones. One can observe that, there is a discrepancy between the experimental results and theoretical ones. Our calculated elastic moduli (shear and Young's moduli) are larger than the experimental values (within ~30% in the LDA calculation and within ~16% in the GGA calculation). While, the Poisson's ratio ( $\nu$ ) is much inferior to experiment value (within ~23%). This disagreement was expected due to the presence of several other factors, such as the residual amorphous matrix and polycrystalline texture of the sample that have a significant impact to assess the properties of the glass-ceramic. It is interesting to note that the elastic properties obtained from our GGA calculations are lower than the ones obtained from LDA calculations. This is because that in GGA approximation, we have taken into account the inhomogeneities in the electronic charge density. We have also compared the elastic properties of our component with other components that are the main crystals forming dental enamel, they are namely hydroxyapatite (HAp), fluorapatite (FAP) and carbonated apatite (CAp), with formula units of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$  per crystal cell, respectively. The elastic properties of these compounds have been calculated by ab initio methods based on the DFT. However for CAp investigation, the same code as our was used. We have noticed that lithium disilicate (LD) have greater shear and Young's modulus than all other components, but have smaller poisson's ratio. While, the bulk modulus obtained from LDA (GGA) calculation is similar to those of HAp and FAP, but it is larger than the CAp. This difference in mechanical properties is mainly due to the difference in chemical composition and symmetry (orthorhombic structure for LD and hexagonal for others). Hence, according to

**Table 3 – Calculated elastic constants (in GPa), Young's, bulk and shear moduli (in GPa) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) of lithium disilicate compared to other values of other components.**

Structure	C <sub>11</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>55</sub>	C <sub>66</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>23</sub>	G	B	E	$\nu$
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (LDA)	132.62	180.92	144.52	43.15	71.71	59.45	56.14	36.53	28.70	56.046	77.152	135.362	0.207
(GGA)	109.33	147.61	142.40	37.59	66.22	57.70	49.87	32.16	25.76	50.126	67.966	120.704	0.204
Polycrystalline sample (exp) <sup>a</sup>										42.6 <sup>a</sup>		104.2 <sup>a</sup>	0.269 <sup>a</sup>
HAp <sup>b</sup>										39.3 <sup>b</sup>	77 <sup>b</sup>	100.75 <sup>b</sup>	0.282 <sup>b</sup>
FAP <sup>b</sup>										39.2 <sup>b</sup>	81 <sup>b</sup>	101.26 <sup>b</sup>	0.291 <sup>b</sup>
CAp <sup>c</sup>										31.55 <sup>c</sup>	60.8 <sup>c</sup>	80.69 <sup>c</sup>	0.279 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Experimental values of a polycrystalline sample containing large amounts of LD crystals (Denry and Holloway, 2004).

<sup>b</sup> and <sup>c</sup> Elastic coefficients of hydroxyapatite, fluorapatite and carbonated apatite calculated from ab initio calculations (Menéndez-Proupin et al., 2011; Fuzeng et al., 2013).

the mechanical behavior, lithium disilicate is more rigid than all other compounds.

The requirement of mechanical stability criteria in this orthorhombic structure leads to the following restrictions on the elastic constants (Nye, 1985):  $C_{11} > 0$ ,  $C_{22} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{55} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$ ,  $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$ , indicating that this compound is stable against elastic deformations.

Mechanical properties such as ductility and brittleness of materials can be explained from some proposed relationship. Pugh (1954) has proposed a simple relationship that links empirically the plastic properties of materials with their elastic moduli by B/G, the shear modulus G represents the resistance to plastic deformation, while the bulk modulus B represents their resistance to fracture. A high B/G ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to the brittle nature of the material. The critical value which separates ductile and brittle material is around 1.75, i.e., if  $B/G > 1.75$ , the material behaves in a ductile manner, otherwise, the material behaves in a brittle manner. We have found that the B/G ratio for this compound from our LDA (GGA) calculation is 1.376 (1.356), classifying Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as brittle. On the other hand, Frantsevich et al. (1983), also suggested to distinguish brittleness and ductility by the Poisson's ratio value ( $\nu$ ). According to Frantsevich the critical value of Poisson's ratio of a material is 1/3. For the brittle material such as ceramic, the Poisson's ratio value ( $\nu$ ) is less than 1/3, otherwise the material behaves in ductile manner. Here, the calculated Poisson's ratio for Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound is more less than 1/3, classifying this compound as brittle material.

The elastic anisotropy is an important factor as it has been highly correlated with the possibility of inducing microcracks in the materials. Hence, it is important to calculate material elastic anisotropy in order to understand these properties and to find mechanisms which will improve their durability. Essentially all known crystals are elastically anisotropic. In order to quantify the elastic anisotropy of Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound, we have calculated the shear anisotropic factors (A) using the following relations (Ravindran et al., 1998):

The shear anisotropic factor for the {100} shear planes between the <011> and <010> directions is

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (7)$$

For the {010} shear planes between <101> and <001> directions it is

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (8)$$

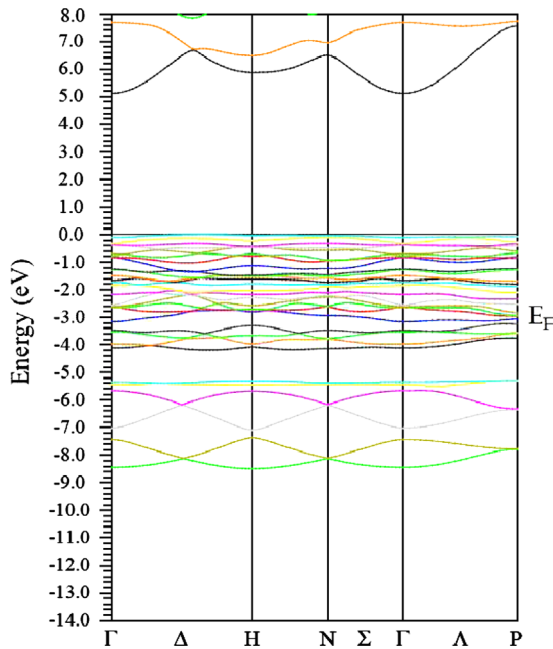
For the {001} shear planes between <110> and <010> directions it is

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (9)$$

The calculated values of the shear anisotropic factors for this compound obtained from LDA as well as GGA calculations are given in Table 4. For an isotropic crystal the factors A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, and A<sub>3</sub> must be one, while any value smaller or greater than unity is a measure of elastic anisotropy degree possessed by the crystal. The calculated values are relatively deviant from the unity, which means that this compound has a lower

**Table 4 – The shear anisotropic factors  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  for  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  obtained from LDA and GGA calculation.**

Structure	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LDA)	0.845	1.070	1.181
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (GGA)	0.802	1.110	1.468



**Fig. 1 – The calculated band structures of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound along the higher-symmetry directions in the Brillouin zone.**

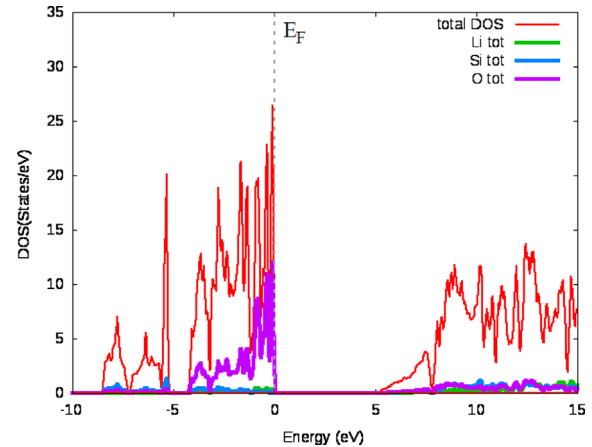
anisotropy and possesses a low probability to develop micro-cracks or structural defects during its growing process.

### 3.3. Electronic properties

In the following paragraph we shed more light on the electronic properties of lithium disilicate crystal ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), via calculating the energy band structure and density of states. The calculated band structure at equilibrium volume for  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound within GGA is shown in Fig. 1. As it can be seen there is a large energy gap near the Fermi level which indicates that this compound has an insulator nature in their stable phase.

To further elucidate the nature of the electronic band structure, we have also calculated the total and atomic site-projected  $l$ -decomposed densities of states (TDOS and PDOS) for this compound. These are displayed in Fig. 2. The DOS show three main regions: the first region – in the low of the valence band (lower to  $-5.0$  eV) – is mainly dominated by the Si-(s,p) states, followed by the second region – the high of the valence band just above the Fermi level ( $-5.0, 0$  eV) – that arises mainly from a mixture of O-2p, Si-(s,p) and O-s states.

The third region – the high of conduction band – contains a strong contribution from Li-(s,p) and O-p states.



**Fig. 2 – Total density of states (TDOS) and partial (PDOS) of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound.**

## 4. Conclusion

In this work, the pseudo potential method (CASTEP code) based on the DFT, within the LDA and GGA approximation has been performed in order to predict the structural, elastic and electronic properties of lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) compound. The structural properties, including equilibrium lattice parameters and bulk modulus, have been calculated. The results show that the lattice parameters are in good agreement with experimental data. The independent elastic constants and the mechanical properties like shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio have been calculated, too. On the basis of these results, it appears that  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound is stable against elastic deformations, brittle in nature and possesses a lower anisotropy. The comparison between the elastic properties values of LD crystal and the polycrystalline sample containing large amounts of LD crystals shows a slight expected disagreement. From its mechanical behavior, lithium disilicate is more rigid compared with other components. Our results for the energy band structure and DOS show that  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound has insulator characteristic. Finally they found structural, mechanical and electronic properties of lithium disilicate crystal may provide insight into the crystallites behavior, which are one of the most important factors in assessing the physical and mechanical properties of the glass-ceramic.

## REFERENCES

- Beall, G.H., 1971. Structure, properties, and nucleation of glass-ceramics. In: Hench, L.L., Freiman, S.W. (Eds.), *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. The American Ceramic Society, Columbus, OH, pp. 251-261 (Spec. Publ. No. 5).
- Ceperley, D.M., Alder, B.J., 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566-569.
- De Jong, B.H. W.S., Supèr, H.T. J., Spek, A.L., Veldman, N., Nachtegaal, G., Fischer, J.C., 1998. Mixed alkali systems: structure and  $^{29}\text{Si}$  MASNMR of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallogr. Sect. B* 54, 568-577.



- Denry, I.L., Holloway, J.A., 2004. Elastic constants, Vickers hardness and fracture toughness of fluorrichterite based glass-ceramics. *Dental Mater.* 20, 213–219.
- Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A., 1983. *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*. Naukova Dumka, Kiev60–180.
- Freiman, S.W., Hench, L.L., 1972. Effect of crystallization on the mechanical properties of Li<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 86–90.
- Fuzeng, Ren, Xiong, Lu, Yang, Leng, 2013. Ab initio simulation on the crystal structure and elastic properties of carbonated apatite. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 26, 59–67.
- Goharian, P., Nemati, A., Shabani, M., Afshar, A., 2010. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass-ceramic. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 208–214.
- Hannon, A.C., Vessal, B., Parker, J.M., 1992. The structure of alkali silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 150, 97–102.
- Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65, 349.
- Hölland, W., Beall, G., 2002. *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, pp. 372, <http://dx.doi.org/10.2298/SOS0403216U>.
- Hölland, W., Rheinberger, V., Apel, E., Ritzberger, C., Rothbrust, F., Kappert, H., Krumeich, F., Nesper, R., 2009. Future perspectives of biomaterials for dental restoration. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 1291–1297.
- Hölland, W., Schweiger, M., Frank, M., Rheinberger, V., 2000. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Emp<sup>®</sup>2 and the IPS Empress<sup>®</sup> glass-ceramic. *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* 53, 297–303.
- Menéndez-Proupin, E., Cervantes-Rodríguez, S., Osorio-Pulgar, R., Franco-Cisterna, M., Camacho-Montes, H., Fuentes, M.E., 2011. Computer simulation of elastic constants of hydroxyapatite and fluorapatite. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4, 1011–1020.
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. On special points for Brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192.
- Nye, J.F., 1985. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, Oxford.
- Pack, J.D., Monkhorst, H.J., 1977. Special points for Brillouin-zone integrations—a reply. *Phys. Rev. B* 16, 1748–1749.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868.
- Perdew, J.P., Zunger, A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23, 5048–5079.
- Pugh, S.F., 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag.* 45, 823–843.
- Ravindran, P., Fast, Lars, Korzhavyi, P.A., Johansson, B., Wills, J., Eriksson, O., 1998. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 84, 4891–4904.
- Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49–58.
- Sang-Chun, Oh D.D.S., M.S.D., Ph.D., 2002. Mechanical properties of reused lithium disilicate glass-ceramic of IPS Empress 2 system. *J. Korean Acad. Prosthodontics* 40, 572–576.
- Schweiger, M., Höland, W., Frank, M., Drescher, H., Rheinberger, V., 1999. IPS Empress<sup>®</sup>2: a new pressable high strength glass-ceramic for esthetic all ceramic restoration. *Quintessence Dental Technol.* 22, 143–152.
- Segall, M.D., Lindan, P.J. D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., Payne, M.C., 2002. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2717–2744.
- Soares Jr, P.C., Zanotto, E.D., Fokin, V.M., Jain, H., 2003. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 331, 217–227.
- Stookey, D.R., 1959. Catalyzed crystallization of glasses in theory and practice. *Ind. Eng. Chem.* 51, 805–808.
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 41, 7892–7895.
- Voigt, W., 1928. *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*. B.G. Teuber, Leipzig.
- Wallace, D.C., 1972. *Thermodynamics of Crystals*. Wiley, New York.
- Watt, J.P., 1979. Hashin-shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry. *J. Appl. Phys.* 50, 6290–6295.

*A Comparative Study of Structural Stability and Mechanical and Optical Properties of Fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) and Lithium Disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) Components Forming Dental Glass–Ceramics: First Principles Study*

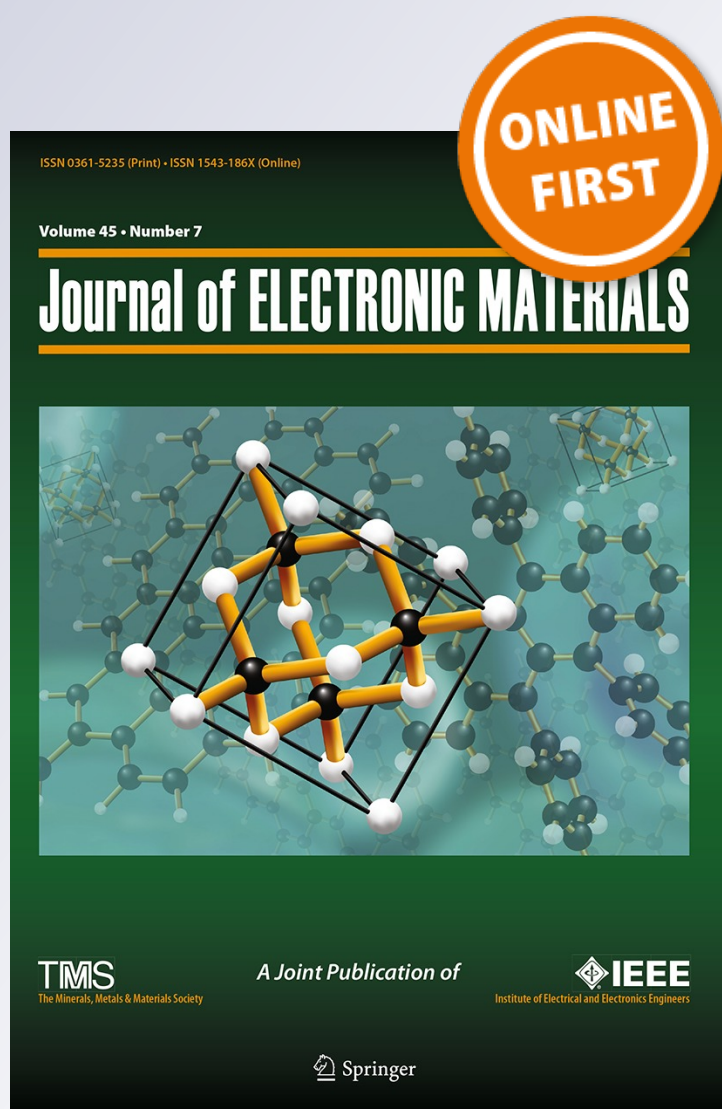
**Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached & M. S. Aida**

**Journal of Electronic Materials**

ISSN 0361-5235

Journal of Elec Materi

DOI 10.1007/s11664-016-4681-4



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# A Comparative Study of Structural Stability and Mechanical and Optical Properties of Fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) and Lithium Disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) Components Forming Dental Glass–Ceramics: First Principles Study

Z.E. BISKRI,<sup>1</sup> H. RACHED,<sup>2,3</sup> M. BOUCHEAR,<sup>1</sup> D. RACHED,<sup>2,4</sup>  
and M.S. AIDA<sup>1</sup>

1.—Unité de Recherche Sciences des Matériaux et Applications, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri Constantine, 25000 Constantine, Algeria. 2.—Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabes, 22000 Sidi-Bel-Abbès, Algeria. 3.—Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 02000 Chlef, Algeria. 4.—e-mail: rachdj@yahoo.fr

The aim of this paper is a comparative study of structural stability and mechanical and optical properties of fluorapatite (FA) ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) and lithium disilicate (LD) ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), using the first principles pseudopotential method based on density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA). The stability of fluorapatite and lithium disilicate compounds has been evaluated on the basis of their formation enthalpies. The results show that fluorapatite is more energetically stable than lithium disilicate. The independent elastic constants and related mechanical properties, including bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Young's modulus ( $E$ ) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) as well as the Vickers hardness ( $H_v$ ), have been calculated for fluorapatite compound and compared with other theoretical and experimental results. The obtained values of the shear modulus, Young's modulus and Vickers hardness are smaller in comparison with those of lithium disilicate compound, implying that lithium disilicate is more rigid than fluorapatite. The brittle and ductile properties were also discussed using  $B/G$  ratio and Poisson's ratio. Optical properties such as refractive index  $n(\omega)$ , extinction coefficient  $k(\omega)$ , absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  and optical reflectivity  $R(\omega)$  have been determined from the calculations of the complex dielectric function  $\varepsilon(\omega)$ , and interpreted on the basis of the electronic structures of both compounds. The calculated values of static dielectric constant  $\varepsilon_1(0)$  and static refractive index  $n(0)$  show that the  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound has larger values compared to those of the  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  compound. The results of the extinction coefficient show that  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  compound exhibits a much stronger ultraviolet absorption. According to the absorption and reflectivity spectra, we inferred that both compounds are theoretically the best visible and infrared transparent materials.

**Key words:** Dental glass–ceramics, lithium disilicate, fluorapatite, structural stability, mechanical properties, optical properties

## INTRODUCTION

Glass–ceramics are polycrystalline materials that are produced by controlled crystallization of glasses.<sup>1</sup> This controlled crystallization leads to precipitation of crystalline particles called crystallites; their morphology, texture, composition and fraction, as well as the remaining glass phase, are important factors to assess the mechanical and optical properties of these systems. Glass–ceramics are widely used in dentistry as materials for dental restoration due to their dual role in strength and esthetics.

Lithium disilicate glass–ceramic ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) is one such all-ceramic system. Since its launch in the late 20th century, this material has been used in different combinations,<sup>2,3</sup> for example in the fabrication of single and multi-unit dental restorations, mainly for dental crowns, bridges and veneers, because of its color being similar to natural teeth and its excellent mechanical properties.<sup>4</sup> Due to the high crystals content of lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) (up to 70 vol.%) and the high degree of interlocking crystals, this glass–ceramic exhibits a strength of approximately 400 MPa and a fracture toughness of  $3.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ .<sup>5,6</sup> For esthetics restorations, lithium disilicate glass–ceramic is indicated to fabricate veneers, due to the fact that this material may be translucent, even with the high crystalline content; this is due to the relatively low refractive index of the lithium-disilicate crystals.<sup>7</sup> In order to imitate the optical properties of natural teeth, this product is generally coated with a fluorapatite glass–ceramic.<sup>8</sup>

Glass–ceramics with fluorapatite crystals are durable biomaterials, preferred for dental restoration. These materials do not have bioactive characteristics and exhibit very special optical and mechanical properties that mimic those of natural teeth. Due to the low precipitation density of fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) crystals, these materials achieve biaxial strength values between 80 MPa and 100 MPa, whilst fulfilling the standard requirement of International Organization for Standardization (ISO) 6872 ( $>50 \text{ MPa}$ ).<sup>9</sup> The poor mechanical behavior of the fluorapatite is the major limitation in using it as substructure material, due to its brittle nature and poor fatigue resistance.<sup>10</sup> Apart from the fact that the structure of fluorapatite crystals is analogous to that of natural tooth enamel, the crystals are systematically employed to adjust the optical properties of different materials.<sup>9</sup> Because of the small difference between the refractive index of fluorapatite crystals and that of the glass matrix, high translucency may be achieved. Therefore, these materials are ideal as veneering ceramics for dental applications.

According to the literature, it seems that the mechanical and optical behavior of glass–ceramics depends on the chemical composition, microstructure and the amount of crystallites embedded in the matrix. Furthermore, we have recently developed a computational analysis devoted to the determination

of physical and mechanical properties of glass–ceramics based on lithium disilicate crystals, where we inferred that knowing crystallites properties may provide insight into glass–ceramics behavior.<sup>11</sup>

In this context, we carry out a theoretical study of the structural stability and mechanical and optical properties of two different compounds, namely fluorapatite (FA) ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) and lithium disilicate (LD) ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), which are the principal crystals forming dental glass–ceramics, in order to get a better understanding of their behavior. For this purpose, an ab initio study was adopted using the pseudopotential method based on the density functional theory (DFT) with a generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation interaction. It is worth noting that this work is a complementary study of our previous one<sup>11</sup> carried out for lithium disilicate crystal, where only the structural stability and optical properties were investigated for this compound.

## COMPUTATIONAL METHODS

All calculations in the present work were performed by means of the first-principles pseudopotential plane wave (PP-PW) method implemented in CASTEP 6.0,<sup>12</sup> which is a quantum mechanics program that can calculate the ground state energies of atomic systems based on density functional theory (DFT).<sup>13,14</sup> The pseudopotential method is an approximation of the all-electron method, and is based on the well-known fact that valence electrons are responsible for most chemical and physical properties of molecules and solids. It is therefore tempting to simplify the description of atoms to those of pseudo atoms, in which only the valence electrons are explicitly treated in the self-consistent calculation (i.e., avoiding the calculation of core electrons states), thereby dramatically reducing the computational cost.<sup>15</sup> In this approach, we have used the generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE)<sup>16</sup> for the exchange–correlation functional in the calculations. The Vanderbilt ultra-soft pseudo-potentials have been used to describe the electron–ion interactions.<sup>17</sup> We have applied a series of kinetic energy cutoffs ( $E_{\text{cut}}$ ) ranging from 250 eV to 600 eV, in order to determine the lowest possible energy cutoff assuring the convergence of the total energy of both structures in question. The energy calculations in the first Brillouin zone were performed using special  $k$ -point sampling methods of the Monkhorst–Pack scheme.<sup>18,19</sup> We have calculated the total energy of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  with different  $k$ -point grids in order to find a good mesh, assuring the accuracy of our results. Geometry optimization was achieved in order to obtain the relaxed structures and the ground state energy for both compounds, using the following convergence criteria: an energy tolerance of  $10^{-5} \text{ eV/atom}$ , the maximum Hellman–Feynman forces that were converged less

than 0.03 eV/Å, and maximum stress and maximum displacement set as 0.05 GPa and  $10^{-3}$  Å, respectively. The elastic constants were calculated by the ‘energy versus strain’ method. The calculated polycrystalline elastic moduli are from the Voigt–Reuss–Hill approximations.<sup>20</sup> It is worth noting that in our optical properties calculations, a Gaussian smearing of 0.5 eV was used.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Relaxed Structures and Stability

Before calculating the equilibrium lattice parameters of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystals, we calculated their total energies as a function of energy cutoff ( $E_{\text{cut}}$ ) in order to obtain values assuring the accuracy of the present ab initio calculations. The variations of total energy ( $E_{\text{tot}}$ ) with energy cutoff values are shown in Fig. 1. Convergence tests indicated that the cutoff energy of 340 eV is sufficient to guarantee the convergence of the total energy for both structures. On the other hand, we also plotted the variations of total energy as a function of  $k$ -point grids. As shown in Fig. 2, a very tiny variation of total energies starting from the  $k$ -point sampled as  $4 \times 2 \times 5$  (equivalent to 40  $k$ -points in the entire BZ; due to the cell symmetry, these  $k$ -points have been reduced to six) for  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $2 \times 2 \times 2$  (equivalent to 8  $k$ -points in the entire BZ; due to the cell symmetry, they have been reduced to four) for  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Therefore, our calculations should be reasonable when we use these parameters for the stability, mechanical and optical investigations in this paper.

In order to calculate the equilibrium lattice parameters of relaxed structures, we have performed a geometry optimization as a function of the normal stress by minimizing the total energy of the proposed compounds. The crystal structure and atomic positions of the fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and lithium disilicate  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  taken from the experimental data of Hughes et al.<sup>21</sup> and De Jong et al.,<sup>22</sup> respectively, are used as starting structures for the total energy minimization.

The results of equilibrium lattice parameters and unit cells volume obtained from GGA calculations are given in Table I, along with the experimental and theoretical values.<sup>21–23</sup> The calculated lattice parameters and our calculated unit cell volume of the FA crystal ( $a_0$ ,  $c_0$  and  $V_0$ ) are slightly more expanded than the experimental ones (within a difference of  $\sim 1.12\%$ ,  $0.46\%$  and  $2.7\%$ , respectively); and are in excellent agreement with the available theoretical results.<sup>23</sup> While the computed lattice constants  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  and  $V_0$  of LD crystal show an expansion of  $\sim 1.92\%$ ,  $1.24\%$ ,  $1.93\%$  and  $5\%$ , respectively, one can note that the overestimation of lattice parameters is inherent to the GGA approximation and these errors are acceptable within the accuracy of the present calculation.

The determination of the structural stability of lithium disilicate (LD) and fluorapatite (FA) is of great importance to understanding the thermodynamic behavior of the corresponding glass–ceramics when subjected to real service conditions. It is well known that the best indicator of the stability of materials is their formation enthalpies. In general, a more negative formation enthalpy corresponds to a better stability. The enthalpy of formation of both compounds is calculated using the following equations:

$$\Delta H_f(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = E_{\text{tot}}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) - n \left[ 5E(\text{Ca}) + 3E(\text{P}) + 6E(\text{O}_2) + \frac{1}{2}E(\text{F}_2) \right] \quad (1)$$

$$\Delta H_f(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5) = E_{\text{tot}}(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5) - n \left[ 2E(\text{Li}) + 2E(\text{Si}) + \frac{5}{2}E(\text{O}_2) \right] \quad (2)$$

where  $\Delta H_f(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$  and  $\Delta H_f(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$  are the formation enthalpies of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $E_{\text{tot}}$  is the total energy per unit cell of the bulk compounds,  $E(\text{X} = \text{Ca}, \text{P}, \text{Li}, \text{Si})$  represents the total energy per atom of the element X in pure solid state,  $E(\text{O}_2)$  and  $E(\text{F}_2)$  are the total energies per  $\text{O}_2$  and  $\text{F}_2$  molecules, respectively, and finally,  $n$  is the total number of compound formulas contained in the crystal ( $n = 2, 4$ , for  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , respectively).

The calculated formation enthalpies of the different compounds, along with other available experimental and previous theoretical results, are regrouped in Table II. As can be seen from the latter table, our calculated formation enthalpy of FA compound is very close to that measured experimentally,<sup>24–26</sup> the difference being only about 7 kJ/mol of atoms. The error between our calculated and experimental data is probably due to neglecting parameters such as the change in the pressure–volume term (PV) and the temperature (noting that, the internal energies were calculated at 0°K, whereas the experimental enthalpies were determined at 298 K). Approximately the same difference has been obtained in comparison with the previous first-principle results using a pseudopotential technique within GGA approximation.<sup>27,28</sup> For the LD compound, to the best of our knowledge, its formation enthalpy has not yet been measured or calculated; hence, our result may be considered as a quantitative theoretical prediction. From Table II, it is obvious that the calculated formation enthalpies are more negative, which indicates that the examined compounds are quite stable even at high temperatures. Also, we can observe that the most negative formation enthalpy is that of the FA compound. This means that FA is more energetically stable than LD. Furthermore, it has been reported that a solid with a more negative formation enthalpy has a higher melting

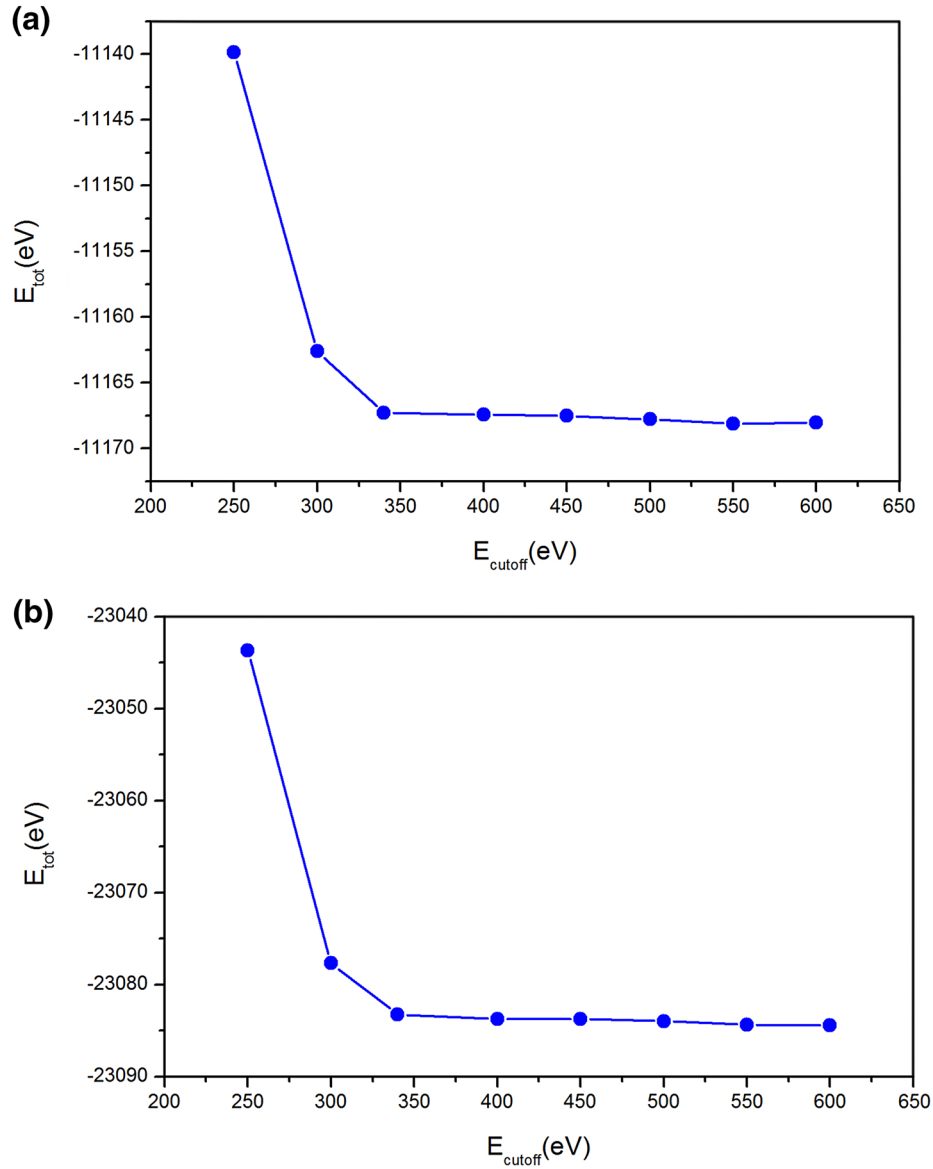


Fig. 1. The calculated total energy of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (a) and  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (b) as a function of energy cutoff values.

**Table I. Calculated equilibrium lattice parameters ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) and unit cell volume ( $V_0$ ) of relaxed structures**

Compound	Space group and symmetry	Atoms per unit cell	$a_0$ (Å)	$b_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (Theory) <sup>a</sup>	$P6_3/m$ (hexagonal)	42	9.504	9.504	6.910	540.63
			9.509	9.509	6.898	540.18
(Exp) <sup>b</sup>			9.397	9.397	6.878	525.98
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Exp) <sup>c</sup>	$Ccc2$ (orthorhombic)	36	5.921	14.765	4.867	425.60
			5.807	14.582	4.773	404.2

<sup>a</sup>Ref. 23. <sup>b</sup>Ref. 21. <sup>c</sup>Ref. 22.

temperature.<sup>28</sup> Thereby, the FA compound has the highest melting temperature (1917 K<sup>29</sup> versus 1306 K<sup>30</sup> for LD). Accordingly, the glass–ceramics

based on the FA crystals should be thermodynamically more stable than those based on the LD crystals.

A Comparative Study of Structural Stability and Mechanical and Optical Properties of Fluorapatite (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F) and Lithium Disilicate (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Components Forming Dental Glass–Ceramics: First Principles Study

**Table II. Calculated total energy (in eV) (for compound and its elemental constituents) and formation enthalpy of FA and LD compounds, along with other experimental and theoretical results**

<b>Compound: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F</b>							
$E_{\text{tot}}$ (eV)	$E(\text{Ca})$	$E(\text{P})$	$E(\text{O}_2)$	$E(\text{F}_2)$	$\Delta H_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> of atoms)	Refs.
-23083.23	-1001.45	-179.97	-877.02	-1327.3	-13256.205	-315.624	This work
					-13545	-322.5	24
					-13548	-322.57	25
					-13598	-323.76	26
					-12884.64	-306.77	27
					-13604.64	-323.92	28

<b>Compound: Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>					
$E_{\text{tot}}$ (eV)	$E(\text{Li})$	$E(\text{Si})$	$\Delta H_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> of atoms)	Refs.
-11167.27	-189.96	-107.25	-1871.135	-51.976	This work

### Mechanical Properties

In order to determine the mechanical properties of the fluorapatite (FA) compound and compare them with those of lithium disilicate (LD), which were calculated in our previous work,<sup>11</sup> we have calculated the elastic constants  $C_{ij}$  within the GGA approximation. These constants are the proportionality coefficients relating the applied strain  $\varepsilon_i$  to the stress ( $\sigma_i$ ), where  $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$ . Thus, the  $C_{ij}$  determine the response of the crystal to external forces characterized by the bulk modulus, Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio, and therefore, play an important part in determining the stability and stiffness of the materials.<sup>31,32</sup> Due to the hexagonal symmetry of the fluorapatite crystal, the matrix of 21 stiffness constants can be reduced to only five independent elastic constants; namely,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  and  $C_{44}$ . The elastic constants are derived through Taylor expansion of the total energy  $E(V, \varepsilon_i)$  of the system with respect to the strain tensor,  $\varepsilon_i$ <sup>33,34</sup>:

$$E(V, \varepsilon_i) = E_0(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_i \tau_i \zeta_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \varepsilon_i \zeta_i \varepsilon_j \zeta_j \right) + O(\varepsilon^3) \quad (3)$$

$E_0$  and  $V_0$  are the energy and the volume of unstrained system, respectively. The factor  $\zeta_i$  takes the value 1 if the index  $i$  is equal to 1, 2 or 3; and the value 2 if it is equal to 4, 5 or 6. In the above equation,  $\tau_i$  is an element in the stress tensor.

We used a first-principles theory to calculate  $E(V, \varepsilon_i)$  for various strains of the system. Since we have five independent elastic constants, we need five different strains to determine them. The five strains used in Eq. 3 are described in the work of Fast et al.<sup>34</sup> After calculating the total energy as a function of the strains, the elastic constants can be

easily identified by comparing the second order terms of the fitted polynomials of the dependences  $E_{\text{total}}(\varepsilon_i)$  with the second order term of the Taylor expansion of the total energy (Eq. 3). For polycrystalline materials, the mechanical properties such as bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Young's modulus ( $E$ ) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) can be calculated directly within these elastic constants based on Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation,<sup>20,35,36</sup> using the following formulas:

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (4)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (5)$$

$$B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (7)$$

where  $C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33}) - 4(2S_{13} + S_{12}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \quad (8)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (9)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (10)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (11)$$

In the above formulas, the subscript V denotes the Voigt approximation, while R denotes the Reuss



approximation. In Eq. 8, the  $S_{ij}$  represents the elements of the elastic compliance matrix. The results of the elastic constants and elastic moduli are shown in Table III, along with other available theoretical and experimental results. It is remarkable to note that the values of the elastic constants and elastic moduli for the stable phase of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  are in agreement with the other theoretical values.<sup>23,28</sup> However, our calculated Young's modulus ( $E$ ) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) are relatively larger than the experimental values measured in polycrystalline samples (glass-ceramics) containing FA crystals.<sup>37,38</sup> This difference may be due to the presence of the residual amorphous matrix.

The elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  and  $C_{33}$  represent the resistances to unidirectional compression along the principle crystallographic directions  $a$ ,  $b$  and  $c$ , respectively. The obtained values presented in Table III show that  $C_{33}$  is larger than  $C_{11}$  and  $C_{22}$  ( $C_{11} = C_{22}$  for hexagonal structure), which indicates that the compression along the  $c$ -axis is more difficult than that along the  $a$  and  $b$ -axes. This result can be explained in terms of the existence of strong covalent bonding in the  $[0001]$  direction, resulting in a strong cohesion of the crystal along the  $c$ -axis.

The requirement of mechanical stability criteria for hexagonal structure leads to the following restrictions on the elastic constants:<sup>39</sup>  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$  and  $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ . Thereafter, according to these restrictions, the calculated elastic constants completely satisfy the criteria, suggesting that the hexagonal phase of FA is stable against elastic deformations.

The bulk modulus is an important physical property of a solid, usually assumed to be a measure of resistance to volume change due to an applied pressure. It is also defined as the reciprocal of compressibility. A large value of bulk modulus indicates that the solid is relatively incompressible (i.e., a large pressure change is needed to create a small change in volume). So, the calculated values of the bulk modulus of FA and LD, which are 76.09 GPa and 67.96 GPa respectively, indicate that the FA is relatively less compressible compared to LD. The increased incompressibility of FA is owing to the larger values of  $C_{11}$  (119.1 GPa) and  $C_{33}$  (153 GPa) in comparison with those of LD ( $C_{11} = 109.33$  GPa,  $C_{33} = 142.4$  GPa).<sup>11</sup>

However, high bulk modulus is not enough to describe the mechanical strength of a material.<sup>40</sup> The shear modulus is indeed a significantly better qualitative predictor of hardness than the bulk modulus, and a linear relationship is observed between the hardness and shear modulus.<sup>41</sup> The higher the shear modulus, the greater the material resistance to plastic deformation, and therefore, the harder the material. Obviously, LD has a higher shear modulus (50.12 GPa) than FA (41.32 GPa); thus, the LD should have the highest hardness. It

Material	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$B$	$G$	$E$	$B/G$	$\nu$	$H_v$
$(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ (present work)	119.1		153.0	44.08		45.06	28.97	65.31		76.09	41.32	104.96	1.84	0.270	5.63
(Theory) <sup>a</sup>	126.4		167.6	34		46.3	36.2	63.4		81	39.2	101.26	2.06	0.291	5.58
(Theory) <sup>b</sup>	133.8		168.3	44.0			41.2	63.5		84.4	44.5	113.5	1.89	0.276	
(Exp) <sup>c</sup>												68		0.24	
(Exp) <sup>d</sup>												80			
$(\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$	109.33 <sup>e</sup>	147.61 <sup>e</sup>	142.4 <sup>e</sup>	37.59 <sup>e</sup>	66.22 <sup>e</sup>	57.7 <sup>e</sup>	49.87 <sup>e</sup>	32.16 <sup>e</sup>	25.76 <sup>e</sup>	67.96 <sup>e</sup>	50.12 <sup>e</sup>	120.7 <sup>e</sup>	1.35 <sup>e</sup>	0.204 <sup>e</sup>	10.83

<sup>a</sup>Ref. 23, <sup>b</sup>Ref. 28, <sup>c</sup>Ref. 37, <sup>d</sup>Ref. 38, <sup>e</sup>Ref. 11.

A Comparative Study of Structural Stability and Mechanical and Optical Properties of Fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) and Lithium Disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) Components Forming Dental Glass–Ceramics: First Principles Study

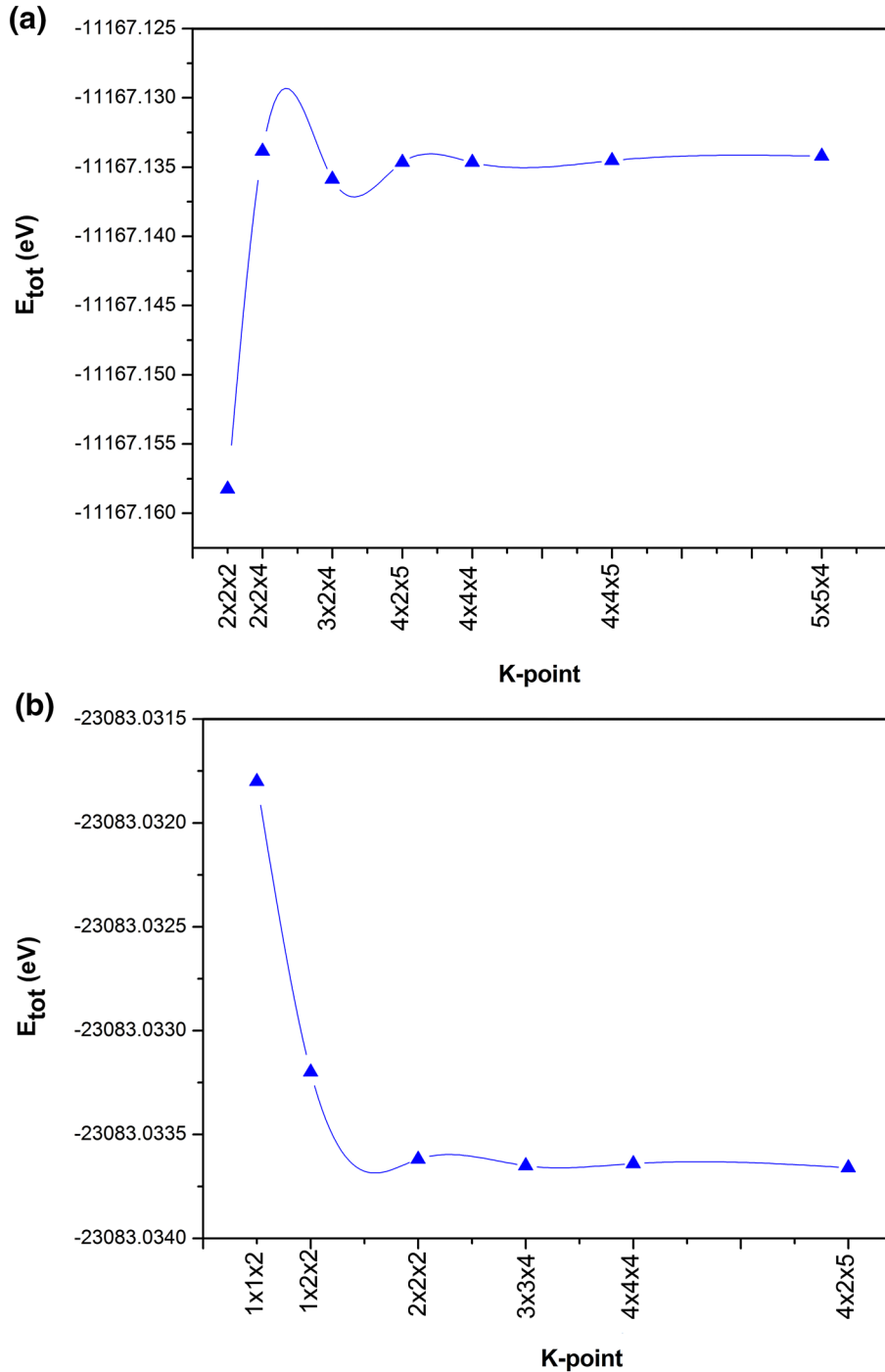


Fig. 2. The variation of total energy of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (a) and  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (b) as a function of  $k$ -point grids (for  $E_{\text{cut}} = 340$  eV).

can be noted that the greater resistance of LD to shear deformations is probably caused by the pure shear elastic constants  $C_{55}$  (66.22 GPa) and  $C_{66}$  (57.7 GPa),<sup>11</sup> which are larger than those of FA ( $C_{55} = C_{44} = 44.08$  GPa;  $C_{66} = 45.06$  GPa).

Furthermore, the stiffness of a solid is measured by Young's modulus ( $E$ ). When the value of Young's

modulus is larger, the material is stiffer.<sup>42,43</sup> From the Young's modulus values of FA (104.96 GPa) and LD (120.7 GPa), it is seen that LD is the stiffer.

The ratio of bulk to shear modulus  $B/G$  is proposed as an indication of the ductile and brittle characters. A high  $B/G$  ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to the

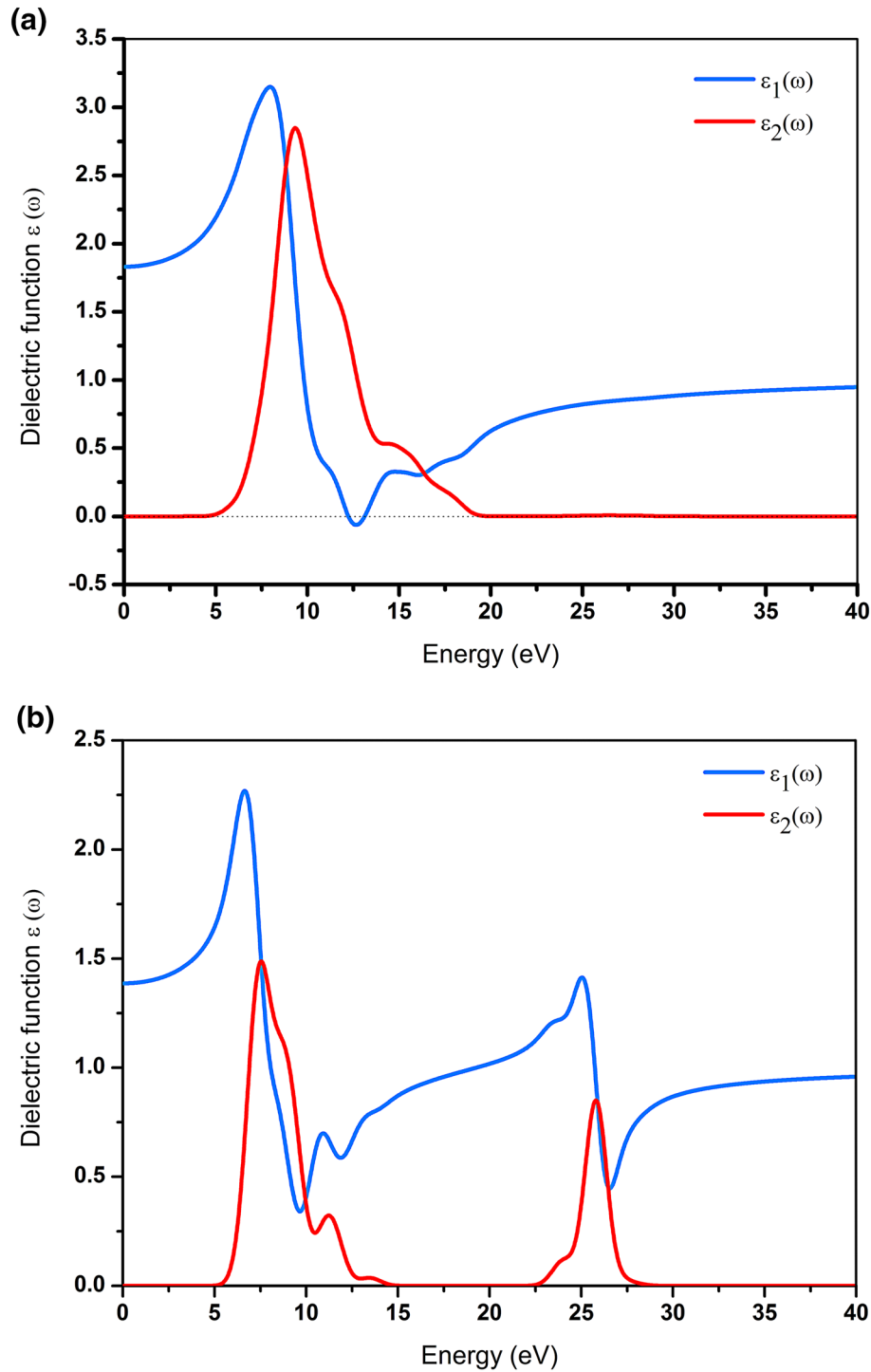


Fig. 3. Real part  $\varepsilon_1(\omega)$  and imaginary part  $\varepsilon_2(\omega)$  of the dielectric function for LD  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (a) and FA  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (b).

brittle nature of the material. According to the Pugh criterion,<sup>44</sup> the critical value which separates ductile and brittle material is around 1.75; i.e., if  $B/G > 1.75$ , the material behaves in a ductile manner, otherwise, the material behaves in a brittle manner. Moreover, the Poisson's ratio ( $\nu$ ) can also be used to distinguish brittleness and ductility of materials. If

the value of the Poisson's ratio is less than 0.26, the material is considered brittle; otherwise (i.e., if  $\nu$  is more than 0.26) the material behaves in a ductile manner.<sup>45</sup> In contrast to LD, which is a brittle material according to the above criteria (i.e., their  $B/G$  ratio (1.35) and Poisson's ratio  $\nu$  (0.204) are less than the critical values), the calculated values of  $B/G$

A Comparative Study of Structural Stability and Mechanical and Optical Properties of Fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) and Lithium Disilicate ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) Components Forming Dental Glass–Ceramics: First Principles Study

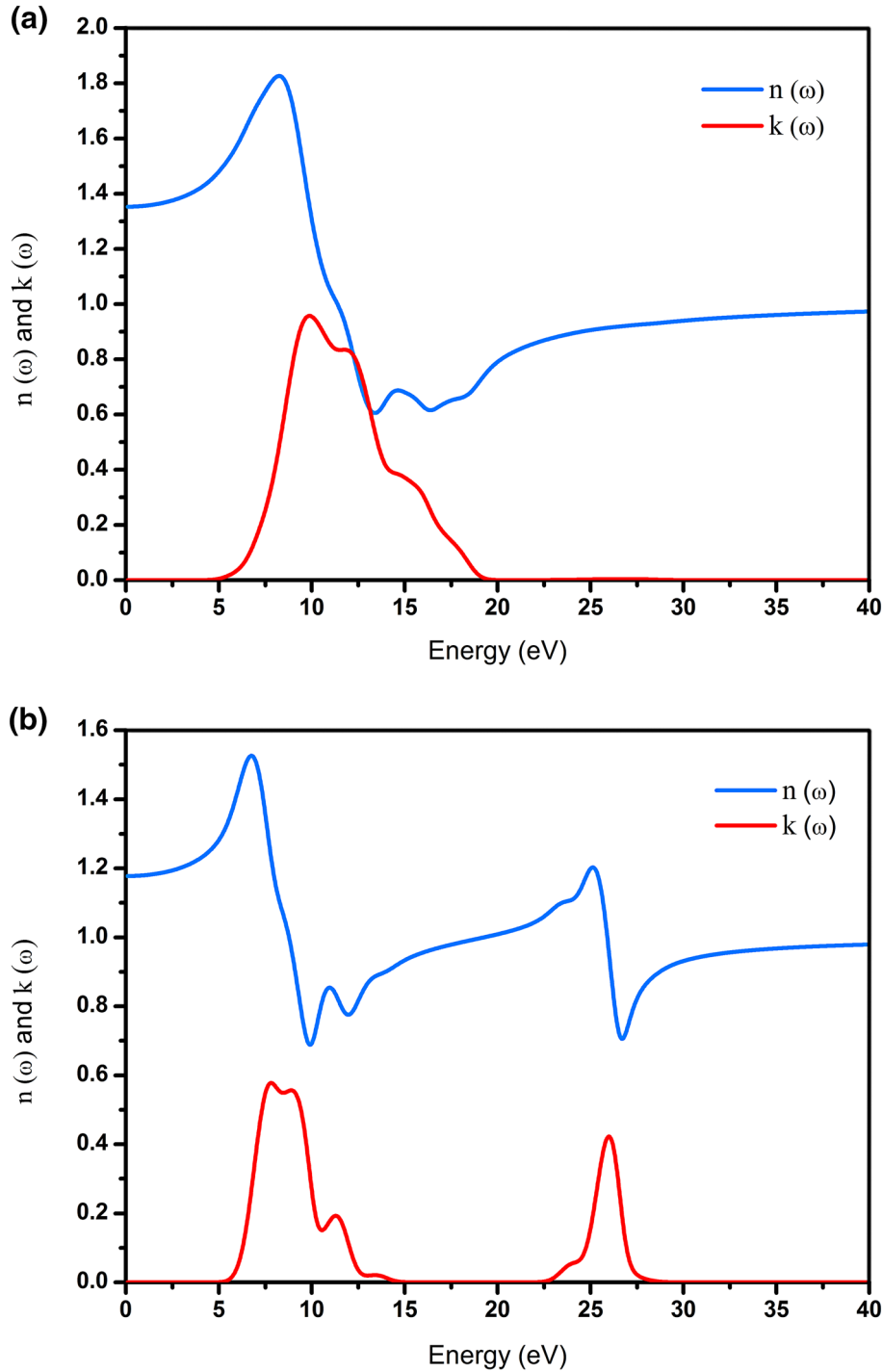


Fig. 4. The calculated refractive index and extinction coefficient for LD (a) and FA (b).

$G$  ratio and Poisson's ratio  $\nu$  for FA compound (1.84 and 0.27, respectively) are larger than the critical values, hence classifying this compound as ductile material.

Hardness is another mechanical property that is closely related to a material's strength. It is defined as the resistance of a material to permanent

deformation such as indentation, wear and abrasion. The greater the material hardness is, the greater its resistance to deformation. In general, hardness is related to the elastic and plastic properties of a material. For polycrystalline materials, hardness can be predicted by a relatively simple semi-empirical equation based on the Pugh's

**Table IV.** Calculated static dielectric constant  $\epsilon_1(0)$ , static reflective index  $n(0)$ , as well as refractive index  $n(\omega)$  in IR-Vis-UV region for  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  with other theoretical results

Compound	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$n(\omega)$		
			Infrared	Visible	UV
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (Theory) <sup>a</sup>	1.38	1.17	1.177–1.184	1.184–1.2	1.207–1.525
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1.83	1.35	1.352–1.363	1.363–1.392	1.393–1.828

<sup>a</sup>Ref. 28.

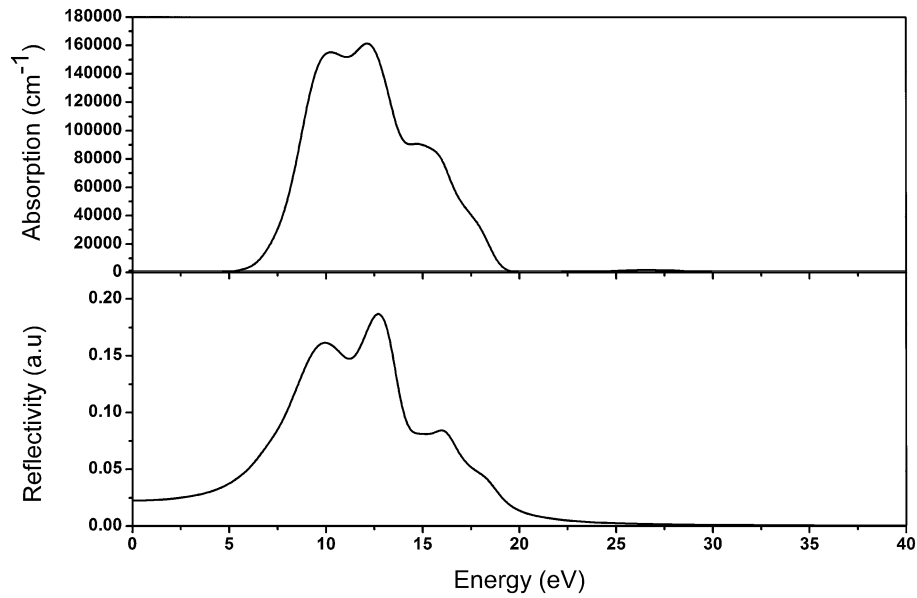


Fig. 5. Calculated reflectivity and absorption coefficient for lithium disilicate  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

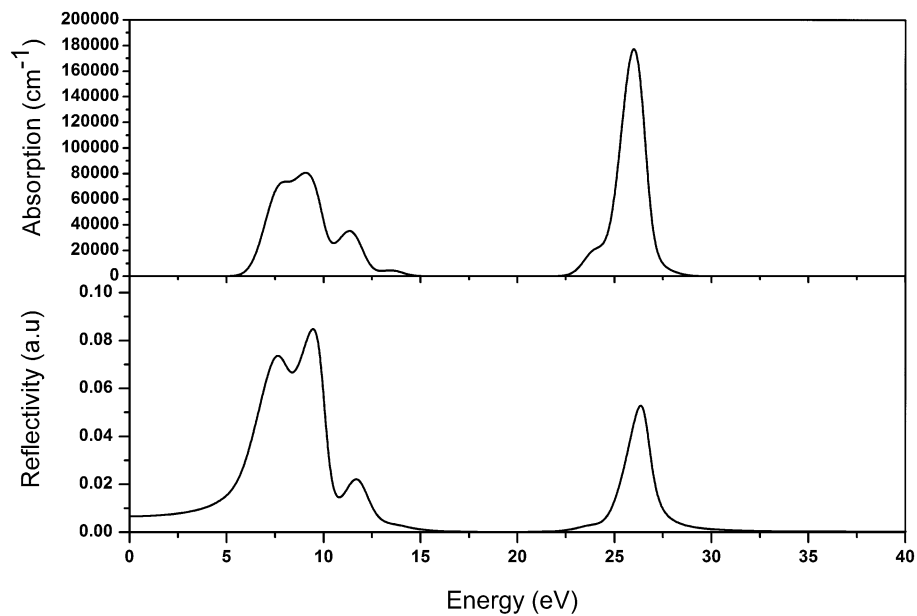


Fig. 6. Calculated reflectivity and absorption coefficient for fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

modulus ratio ( $k = G/B$ ) and the shear modulus ( $G$ ) as follows<sup>46</sup>:

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (12)$$

$H_v$  denotes the Vickers hardness (GPa). The calculated hardnesses for LD and FA compounds are presented in Table III. The hardness of the FA compound is in good agreement with the theoretical result predicted from other theoretical models,<sup>28</sup> while for the LD compound, as far as we know, there are no published experimental or theoretical studies dealing with this property. As can be seen in Table III, the hardness value of LD is greater than that of the FA, indicating that LD possesses the higher strength to permanent deformation.

According to these mechanical properties, one can conclude that LD possesses better mechanical behavior compared to FA. Therefore, the glass–ceramics based on LD would have better mechanical properties than those based on FA.

### Optical Properties

The optical properties of a solid can be described in terms of its dielectric function  $\varepsilon$ , which characterizes the linear response of the material to an electromagnetic radiation, and therefore governs the propagation behavior of radiation in a medium. In the case of a static field,  $\varepsilon$  is a real size, while in the case of a dynamic field it is a complex function given as:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , where  $\varepsilon_1(\omega)$  and  $\varepsilon_2(\omega)$  are the real and imaginary parts, respectively. These are functions of the field frequency or the photon energy. The imaginary part of the dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$  represents the optical absorption in the crystal, which can be calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied electronic states within the first Brillouin zone using the following relation<sup>47</sup>:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{v}, \mathbf{c}} |\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}} | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}} |^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}} - \hbar\omega) \quad (13)$$

where  $\omega$  is the frequency of the incident photons,  $\Omega$  is the volume of the crystal,  $e$  is the electron charge,  $\varepsilon_0$  is the dielectric constant of the free space,  $\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}$  and  $\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}}$  are the conduction and valence band wave functions at  $\mathbf{k}$ , respectively,  $\vec{r}$  is the position vector and  $\vec{u}$  is the vector defining the polarization of the incident electromagnetic wave. The real part  $\varepsilon_1(\omega)$  can be derived from the imaginary part  $\varepsilon_2(\omega)$  by the Kramers–Kronig transformation<sup>48–50</sup>:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (14)$$

where  $P$  is the principal value of the integral. In the zero frequency limit (or infinite wavelength), the real part  $\varepsilon_1(\omega)$  is equal to the square of the refractive index  $n(\omega)$ . The expression for all other frequency

dependent optical properties, such as refractive index  $n(\omega)$ , extinction coefficient  $k(\omega)$ , absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  and optical reflectivity  $R(\omega)$  could be derived from  $\varepsilon_1(\omega)$  and  $\varepsilon_2(\omega)$ , through the following relations<sup>51,52</sup>:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (18)$$

Our calculated imaginary and real parts of the dielectric function at the equilibrium lattice constant for both compounds LD and FA are presented in Fig. 3. In the case of the LD compound, the curve of the imaginary part shows a sharp peak at 9.3 eV, followed by two weaker peaks located at 11.9 eV and 15.3 eV. The curve of the real part, on the other hand, shows a peak and a trough at 7.9 eV and 12.66 eV, respectively, in the energy range of 5–17 eV. It can be seen also that in a high-energy area (above 20 eV), the imaginary and real parts do not exhibit any peaks.

The imaginary part of the dielectric function for the FA compound is characterized by four main peaks: three appear in the energy range of 5–15 eV located at the photon energies of 7.55 eV, 9 eV and 11.25 eV, and another is situated at a high energy of ~26 eV. The real part has two main peaks: one lies near 6.6 eV and another is situated at ~25 eV. To the best of our knowledge, there is no report in the literature about the dielectric function of purely LD in its stable structure (orthorhombic  $Ccc2$ ) to compare our result with. Therefore, the present work is the first theoretical prediction for this physical parameter. In the case of the FA compound, our result is in good agreement with the other theoretical result reported in Ref. 28.

To give a better understanding of the main features of the dielectric function, which is mainly connected with the electronic structures, we have analyzed the density of states of compounds given in previous works.<sup>11,28</sup> From the analyses, the density of states of lithium disilicate (LD) crystal, the main peak in the imaginary part of the dielectric function, corresponds to the strong interband transitions between the O-2p states at the valence band (VB) and empty states of Si-3p and Li-2s in the

conduction band (CB). For the FA crystal, the first absorption peak corresponds mainly to the transitions from the upper valence band formed by O-2p and P-3p states to the lower conduction band, while the peak situated at high energy results from transitions from Ca-3p states. The stable behavior of imaginary parts for both compounds at low frequencies (0 eV to  $\sim 5$  eV for LD and 0–5.4 eV for FA) below the band gap suggests that the studied materials do not interact with these low energy photons, which means that these compounds are transparent to these frequencies. However, for the real part  $\varepsilon_1(\omega)$  of the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$ , the most important physical quantity is the static dielectric constant  $\varepsilon_1(0)$ , which is the electronic part, strongly depends on the band gap and is given by the low energy limit of  $\varepsilon_1(\omega)$ . Our results for the static dielectric constants  $\varepsilon_1(0)$  of LD and FA are equal to 1.83 and 1.38, respectively. It is clearly observed that the  $\varepsilon_1(0)$  of the LD is larger than that of the FA. This is due to the energy gap of the LD compound, which is smaller ( $\sim 5.1$  eV<sup>11</sup>) compared to that of the FA compound (5.64 eV<sup>28</sup>). This could be explained on the basis of the Penn model ( $\varepsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_P/E_g)^2$ , where  $\hbar\omega_P$  is the plasma energy).<sup>53</sup> According to this expression, a smaller energy gap ( $E_g$ ) yields a larger  $\varepsilon_1(0)$  value. It is also clear from Fig. 3a that the minimum value of  $\varepsilon_1(\omega)$  at the photon energy  $\sim 12.66$  eV for LD is negative, indicating that this compound exhibits metallic reflectance characteristic for this incident electromagnetic wave. Thus this material can be used as a protection from radiations in this specific energy limit. In contrast, the FA compound has positive values of  $\varepsilon_1(\omega)$  in a wide energy range, which indicates that this compound possesses a non-metal reflective property.

Our calculations of the spectrum of refractive index  $n(\omega)$  and extinction coefficient  $k(\omega)$  for LD and FA are displayed in Fig. 4. One can observe that the spectra of the refractive index and the extinction coefficient closely follow the real and imaginary parts of the complex dielectric function, respectively. From the curves of the refractive index of the studied compounds, the values of static refractive index [value of refractive index at zero frequency limits  $n(0)$ ] are found to be 1.35 and 1.17 for LD and FA, respectively, as listed in Table IV. We can also calculate this parameter ( $n_0$ ) from the real dielectric function by the relation  $n(0) = (\varepsilon_1(0))^{1/2}$ . The values of the static refractive index calculated from the latter relation [(1.83)<sup>1/2</sup> = 1.35 for LD and  $n(0) = (1.38)^{1/2} = 1.17$  for FA] are found to be identical to those obtained from Fig. 3. Our value of  $n(0)$  for the FA compound is in excellent agreement with previous theoretical results.<sup>28</sup> With regard to the result of  $n(0)$  for the LD compound, to the best of our knowledge, there are neither experimental nor theoretical data that are available to be compared with our theoretical result. It is clear from Fig. 4

that the spectra of refractive index  $n(\omega)$  of both compounds increase slowly with increasing energy in the infrared–visible area and rapidly reach the highest values in the ultraviolet (UV) region at around 1.83 and 1.52 for LD and FA, respectively (see Table IV). They then decrease dramatically to a minimum level at about 0.6 (LD) and 0.7 (FA) in the high energy region. For the extinction coefficient  $k(\omega)$ , the values reach maximum at about 0.96 at 9.93 eV for LD and 0.58 at 7.84 eV for FA. It is clear that the maximum value of  $k(\omega)$  of LD is larger than that of the FA compound, indicating that LD exhibits a much stronger ultraviolet absorption compared to FA. On the other hand, the extinction coefficient  $k(\omega)$  may constitute an important criterion for the phenomenon of fluorescence; when  $k$  is most large, the fluorescence will be higher. Hence, according to this characteristic, LD should be more fluorescent in the ultraviolet range. At low frequency (energy) in the infrared–visible region, the extinction coefficient is zero for both compounds, indicating that LD and FA are effectively transparent.

Figures 5 and 6 show the variations of the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  and reflectivity  $R(\omega)$  as a function of the photon energy for LD and FA, respectively. From the spectra of absorption coefficient, it is seen that there is no absorption at low energy region (below  $\sim 5$  eV for LD and  $\sim 5.4$  eV for FA) due to the insulating character of these compounds. In the ultraviolet energy range, at around 8.5–14 eV, the absorption spectrum of LD shows a very intense absorption in comparison with the FA. This may be the reason that the LD can be more fluorescent than FA. The different peaks appearing in the absorption bands of both compounds arise from the interband transitions mentioned previously. In the range from 0 eV to 5 eV, our calculated reflectivity is lower than 1.5% for the FA compound and 4% for the LD compound. It increases with increasing energy and reaches the maximum value with 8.45% for FA and 18.7% for LD. These results are located in the ultraviolet region at about 9.5 eV and 12.66 eV, respectively. Interestingly, the maximum reflectivity for LD occurs where the real part of dielectric function  $\varepsilon_1(\omega)$  goes below zero, as can be seen in Figs. 3(a) and 5. According to the absorption and reflectivity spectra, one can conclude that LD and FA are theoretically transmitting in the energy range below 5 eV, and therefore, both compounds are good visible and infrared transparent materials.

Finally, the above optical properties of these compounds give us some insight into the optical behavior of glass–ceramics. For example, the translucency, opacity and brightness of these materials may depend on the difference in refractive index between the crystal phase and the glass matrix. If the difference is too high, for example,

high brightness may be achieved, but hardly any translucent properties can be created because of the strong scattering of the light when passing through the material.<sup>9</sup> The difference between our calculated refractive index of the LD crystal (1.363–1.392 in the visible range) as opaquing agent and that of the glass matrix (1.5–1.55<sup>9</sup>) is significantly smaller, indicating that this compound can provide a translucent glass–ceramic material. On the contrary, the FA crystal (refractive index 1.184–1.2) may give high brightness to the glass–ceramic. Furthermore, in contrast to conventional opaquing ceramics such as zirconium oxide  $\text{ZrO}_2$  (refractive index 2.1–2.2) or titanium oxide  $\text{TiO}_2$  (refractive index 2.5–2.6) where the refractive index is considerably higher than that of the glass matrix one, the opacity of the glass–ceramics containing LD or FA crystals may be ideally suitable for aesthetic dental restorations.

### CONCLUSIONS

In this work, we have presented a comparative study of structural stability and mechanical and optical properties of fluorapatite (FA)  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  and lithium disilicate (LD)  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , which are the main components forming dental glass–ceramics. This is achieved by means of the first principles pseudopotential method based on density functional theory, using self-consistent CASTEP code within the GGA approximation.

It is found that the equilibrium lattice parameters of relaxed structures for both compounds are slightly overestimated compared to the experimental ones. Based on the calculations of formation enthalpies, the structural stability of FA and LD have been evaluated. The results show that FA is energetically more stable than LD. The independent elastic constants and related mechanical properties like bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio, as well as the Vickers hardness, have been calculated for the FA compound, and the resultant values are generally in good agreement with other available theoretical results. However, the values of Young's modulus and Poisson's ratio are found to be larger than the experimental ones reported in polycrystalline samples containing FA. By analyzing the Poisson's ratio ( $\nu$ ) and the ratio of bulk to shear modulus  $B/G$ , we conclude that FA is ductile in nature, while LD is brittle in nature. The obtained values of the shear modulus, Young's modulus and Vickers hardness for the FA compound are smaller than those of the LD compound, implying that LD is more rigid than FA. The optical properties such as refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient and optical reflectivity have been determined through the calculations of the complex dielectric function of both compounds. We have analyzed the interband contribution to the optical response functions using the electronic properties of studied compounds given in previous works. The static

dielectric constant and the static refractive index have been calculated too, and the results show that the LD compound has larger values compared to those of the FA compound. Our results for the extinction coefficients show that the LD compound exhibits a much stronger ultraviolet absorption compared to that of the FA compound. From this characteristic, the LD may be more fluorescent. According to our findings of the absorption and reflectivity spectra, both compounds are theoretically excellent visible and infrared transparent materials. Finally, on the basis of this theoretical study, it appears that LD possesses mechanical and optical properties that are better than those of the FA. Therefore, we infer that the glass–ceramics containing LD crystals could have better mechanical and optical behaviors than those based on FA crystals.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are very grateful to Mohammed Salah Aida from the University of Constantine and Kamel Khelifa Kerfa from the University of Chlef for their helpful assistance in improving the use of English in the manuscript.

### REFERENCES

1. P.W. McMillan, *Glass-Ceramics* (London: Academic Press Inc., 1979).
2. H.J. Conrad, W.J. Seong, and I.J. Pesun, *J. Prost. Dent.* 98, 389 (2007).
3. W. Höland, M. Schweiger, R. Watzke, A. Peschke, and H. Kappert, *Expert Rev. Med. Devices* 5, 729 (2008).
4. E. El-Meliigy and R. Van Noort, *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications* (New York: Springer, 2012).
5. W. Höland, M. Schweiger, M. Frank, and V. Rheinberger, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* 53, 297 (2000).
6. M. Schweiger, W. Höland, M. Frank, H. Drescher, and V. Rheinberger, *Quint. Dent. Technol.* 22, 143 (1999).
7. P.C. Guess, S. Schultheis, E.A. Bonfante, P.G. Coelho, J.L. Ferencz, and N.R. Silva, *Dent. Clin. N. Am.* 55, 333 (2011).
8. C. Ritzberger, E. Apel, W. Höland, A. Peschke, and V.M. Rheinberger, *Materials* 3, 3700 (2010).
9. T. Völkel, H. Bürke, F. Rothbrust, M. Schweiger, H. Kerschbaumer, and A. Stiefenhofer, Report No. 17, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, June 2006.
10. W. Suchanek and M. Yoshimura, *J. Mater. Res.* 13, 94 (1998).
11. Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, and D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 32, 345 (2014).
12. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, and M.C. Payne, *Z. Krist.* 220, 567 (2005).
13. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
14. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
15. V. Cocula, F. Starrost, C.W. Stuart, and E.A. Carter, *J. Chem. Phys.* 119, 7659 (2003).
16. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
17. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 41, 7892 (1990).
18. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
19. J.D. Pack and H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
20. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Taubner, 1928).
21. C.M. Hughes, M. Cameron, and K. Crowley, *Am. Miner.* 74, 870 (1989).



22. B.H.W.S. De Jong, H.T.J. Supèr, A.L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal, and J.C. Fischer, *Acta. Crystallogr. Sect. B* 54, 568 (1998).
23. E. Menéndez-Proupin, S. Cervantes-Rodríguez, R. Osorio-Pulgar, M. Franco-Cisterna, H. Camacho-Montes, and M.E. Fuentes, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4, 1011 (2011).
24. I. Khattech and M. Jemal, *Thermochim. Acta* 298, 23 (1997).
25. K. Ardhaoui, M.V. Coulet, A. Ben Cherifa, J. Carpena, J. Rogez, and M. Jemal, *Thermochim. Acta* 444, 190 (2006).
26. F.J.A.L. Cruz, M.E. Minas da Piedade, and J.C.G. Calado, *J. Chem. Thermodyn.* 37, 1061 (2005).
27. H. Njema, M. Debbichi, K. Boughzala, M. Said, and K. Bouzouita, *Mater. Res. Bull.* 51, 210 (2014).
28. C.-X. Li, Y.-H. Duan, and W.-C. Hu, *J. Alloy. Compd.* 619, 66 (2015).
29. K. Tõnsuaadu, K.A. Gross, L. Plüduma, and M. Veiderma, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110, 647 (2012).
30. F. Kracek, *J. Phys. Chem.* 34, 2641 (1930).
31. E. Deligoz, H. Ozisik, K. Colakoglu, G. Surucu, and Y.O. Ciftci, *J. Alloy. Compd.* 509, 1711 (2011).
32. E. Ateser, H. Ozisik, K. Colakoglu, and E. Deligoz, *Comp. Mater. Sci.* 50, 3208 (2011).
33. D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (New York: Wiley, 1972).
34. L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 51, 17431 (1995).
35. A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* 9, 49 (1929).
36. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65, 349 (1952).
37. N. Ereifej, F.P. Rodrigues, N. Silikas, and D.C. Watts, *Dent. Mater.* 27, 590 (2011).
38. A.R. Studart, F. Filser, P. Kocher, H. Heinz Lüthy, and L.J. Gauckler, *Dent. Mater.* 23, 115 (2007).
39. J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford University Press, 1985).
40. H. Zhai, X. Li, and J. Du, *Mater. Trans.* 53, 1247 (2012).
41. H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.M. Yang, S.H. Tolbert, and R.B. Kaner, *Appl. Phys. Lett.* 92, 261904 (2008).
42. N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, and S. Aydin, *J. Alloy. Compd.* 546, 157 (2013).
43. G. Chen and P. Zhang, *Defence. Tech.* 9, 131 (2013).
44. S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
45. D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, and S. Shriya, *Solid State Sci.* 12, 864 (2010).
46. X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, *Intermetallics* 19, 1275 (2011).
47. M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2717 (2002).
48. H.A. Kramers, *Atti Cong. Intern. Fisica* 2, 545 (1927).
49. R.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547 (1926).
50. C. Kittel, *Physique de L'état Solide*, 5th ed. (Paris: Bordas, 1983).
51. M. Fox, *Optical Properties of Solids* (New York: Oxford University Press, 2001).
52. F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (New York: Academic, 1972).
53. D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128, 2093 (1962).