

ÉTUDE PAR SIMULATION - METHODE DE PREMIER PRINCIPE - DE LA STABILITE STRUCTURALE, DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES D'UNE CERAMIQUE DENTAIRE COMPOSEE DU SPINELLE MGAL2O4

ZINE ELABIDINE BISKRI¹, MERZOUG BOUCHEAR¹, HABIB RACHED^{2,3} ET DJAMEL RACHED³

1 Unité de Recherche Sciences des Matériaux et Applications, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Frères Mentouri Constantine 1, Constantine 25000, Algérie.

2 Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et informatique, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, Chlef 02000, Algérie.

3 Laboratoire des matériaux magnétiques, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès 22000, Algérie.

Reçu le 21/01/2017 – Accepté le 05/06/2017

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude par simulation - méthode de premier principe - de la stabilité structurale, des propriétés électroniques et optiques d'une céramique dentaire composée du spinelle $MgAl_2O_4$. Pour cela, nous avons utilisée la méthode du pseudo potentiel et les ondes plane (PP-PW) basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

La détermination de la stabilité structurale de la phase Spinel a été effectuée en calculant leur enthalpie de formation. Le résultat obtenu dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) montre que la phase Spinel est énergétiquement plus stable. Pour mieux élucider la nature isolante de la céramique dentaire à base de Spinel, nous avons calculé la structure de bandes et la densité d'états (DOS) du composé $MgAl_2O_4$. Nous avons enregistré un grand gap d'énergie estimé à environ ~ 5.3 eV, indiquant ainsi le caractère isolant de ce composé. Les propriétés optiques de la phase Spinel $MgAl_2O_4$ telles que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont calculés dans une gamme d'énergie comprise entre 0 et 40 eV. Les spectres optiques montrent que la phase Spinel est théoriquement transparente dans le visible et l'infrarouge, présente une absorption très élevée dans l'ultraviolet, et possède un indice de réfraction comprise entre 1.658–1.697 dans la région visible.

Mots clés : Phase spinelle, Stabilité structurale, Propriétés électroniques, Propriétés optiques.

Abstract

This work is a simulation study – first principles method - of structural stability, electronic and optical properties of dental ceramic material based on the Spinel $MgAl_2O_4$ compound, using the pseudo-potential and plane wave method (PP-PW) which is based on Density Functional Theory (DFT). The structural stability of the Spinel phase was determined by calculating their formation enthalpy. The result obtained from LDA (Local Density approximation) approximation shows that Spinel phase is energetically more stable. To further elucidate the insulating nature of Spinel-based dental ceramics, we have calculated the band structure and density of states (DOS) of the $MgAl_2O_4$ compound. We have registered a large energy gap estimated at about ~ 5.3 eV, indicating that this compound has an insulator characteristic. The optical properties of the Spinel phase, such as dielectric function $\epsilon(\omega)$, refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$ are calculated in the energy range of 0–40 eV. The optical spectra show that the Spinel phase is theoretically transparent in the infrared–visible area, exhibits a much stronger ultraviolet absorption, and possesses a refractive index of 1.658–1.697 in the visible region.

Keywords : Spinel phase, Structural stability, Electronic and optical properties.

ملخص

الهدف من عملنا هذا هو دراسة محاكاة - طريقة المبدأ الأول - للاستقرار البنيوي والخصائص الالكترونية والضوئية لمادة سيراميك من اجل هذا، استعملنا طريقة شبه الكمون والموجة المستوية $MgAl_2O_4$ Spinel. الأسنان المكونة أساسا من المركب سبينال (DFT). التي تركز على النظرية الوظيفية للكثافة الالكترونية (PP-PW) الاستقرار البنيوي للطور سبينال تم تحديده بحساب أنتالبية تكوينه. النتيجة المتحصل عليها في إطار تقريب الكثافة المحلية (LDA) تظهر أن السبينال طاقويا جد مستقر. لتوضيح الطابع العازل لسيراميك الأسنان Spinel قمنا بحساب البنية الالكترونية وكثافة الحالات (DOS) للمركب $MgAl_2O_4$. الخواص الالكترونية تبين أن لهذا المركب فاصل طاقوي كبير يقدر ب 5.3 إلكترون فولط، مما يدل على تميزه بالخاصية العازلة. الخصائص الضوئية لطور سبينال مثل: الدالة العازلة، معامل الانكسار ومعامل الانقراض، تمت دراستها في السلم الطاقي 0 إلى 40 إلكترون فولط. الأطياف الضوئية المتحصل عليها تظهر ان الطور سبينال نظريا هو شفاف للضوء المرئي و الأشعة تحت الحمراء، يتميز بقدرة امتصاص عالية جدا للأشعة فوق البنفسجية وله معامل انكسار محصور بين 1.658 - 1.697 في مجال الطيف المرئي.

الكلمات المفتاحية : الطور سبينال، الاستقرار البنيوي، الخصائص الالكترونية و الضوئية.

Introduction :

La céramique dentaire à base de spinelle (connue par le système In-Ceram Spinelle) est un système tout céramique d'infiltration. Il se constitue principalement par une phase cristalline dans laquelle une phase vitreuse est infiltrée. La phase cristalline (appelée souvent cristallites) qui occupe un volume d'environ 85% est formée par des cristaux de spinelle de composition $MgAl_2O_4$. Le système In-Ceram Spinelle (mise au point par la société Vita en 1994) est caractérisé par son haut pouvoir d'absorption de la lumière ainsi que par sa résistance mécanique suffisamment élevée [1]. 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 [1]. 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 $2.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [2], respectivement. Ces valeurs sont en effet moins importantes que celles du système In-Ceram Alumina (500 MPa et $3.9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [2]). Cependant, ce système possède de 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 [1]. De plus, un autre avantage tient au fait que le point de fusion élevé de cette céramique ($2135 \text{ }^\circ\text{C}$) lui confère une faible conduction thermique [1].

Selon des études expérimentales menées sur des matériaux céramiques dentaires pour déterminer leurs propriétés physiques, mécaniques et optiques, il semble que la composition et les propriétés de la structure des cristallites contrôlent principalement les propriétés finales du matériau dentaire. En outre, des études théoriques récentes rapportées sur des matériaux dentaires ont montré que, la connaissance des propriétés de la phase cristalline présente dans ces matériaux peut donner un aperçu sur leurs comportements physiques, mécaniques et optiques [4, 5]. Dans ce contexte, 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), pour déterminer la stabilité structurale, les propriétés électroniques et optiques d'une céramique dentaire à base de spinelle $MgAl_2O_4$.

2. METHODE DE CALCUL :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués au moyen du code CASTEP [6]. C'est un code basé sur la DFT [7, 8], 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. Dans cette approche, le type du pseudo-potential utilisé est l'ultra-soft de Vanderbilt [9] avec une énergie de coupure élevée égale à 340 eV, afin d'avoir 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 [10]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été traité par la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [11] ; après des tests de convergence, nous avons choisi un échantillonnage de $2 \times 2 \times 2$ k-points pour la structure cubique du spinelle $MgAl_2O_4$. L'optimisation géométrique a été réalisée afin d'obtenir la structure relaxées et l'énergie de l'état fondamentale, en utilisant les critères de convergence suivants : la tolérance de l'énergie totale est choisie pour 10^{-5} eV/atome ; le maximum de la force ionique Hellmann-Feynman est à moins de 3×10^{-2} eV/Å ; le maximum de déplacement ionique et la contrainte maximale étant à moins de 10^{-3} Å et 0.05 GPa, respectivement.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Structure relaxée et la stabilité structurale :

Avant d'examiner la stabilité de la phase spinelle $MgAl_2O_4$, nous avons d'abord réalisé une optimisation géométrique en fonction de la contrainte normale en minimisant l'énergie totale de la structure du composé $MgAl_2O_4$ afin d'obtenir la structure relaxée. Cela se fait en effectuant un calcul self-consistent (un processus itératif) dans lequel les coordonnées des atomes et le paramètre de maille sont ajustés de telle sorte que l'énergie totale de la structure est réduite au minimum. Rappelons que, les structures spinelles se cristallisent dans les conditions normales de température et de pression, dans la structure cubique dont le groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$. 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 [12], et le paramètre interne u qui représente leurs positions. Nous notons que, les paramètres structuraux (paramètre de maille et les coordonnées des atomes) utilisés pour construire la maille de départ sont pris à partir d'une analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) ainsi que ceux rapportés dans les travaux de Nestola et al. [13]. L'analyse par DRX de notre échantillon est représenté dans la figure 1. On peut remarquer à partir de ce spectre que notre système est principalement cristallin avec des pics de diffractions bien définis dont les plus spécifiques sont situés à 2θ : 18.98° , 31.32° , 36.83° , 44.77° , 59.45° et 65.21° . Une comparaison avec les fichiers standards ICDD (International Centre for Diffraction Data) a montré que ces pics sont attribués respectivement aux réflexions des plans (111), (220), (311), (400), (511) et (440) des cristallites de spinelle $MgAl_2O_4$ qui cristallisent dans une structure cubique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (ICDD № 86-2258). Le paramètre de maille moyenne calculé à travers la

relation : $a = d_{hkl} \times \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ (d'où d_{hkl} distance inter-réticulaire(Å) et (h k l) les indices de Miller),

en utilisant les pics les plus intenses (311), (400) et (440) est trouvé égal à 8.0886 Å. Cette valeur concorde bien avec celle (8.088 Å) rapportée dans la fiche ICDD (86–2258) [14]. L'ajustement de cette valeur ainsi que la valeur du paramètre interne sont portés dans le tableau 1, avec d'autres mesures expérimentales. Il est évident que nos valeurs ajustées de l'état fondamental (le paramètre de maille a_0 , le paramètre interne u et le volume par unité de cellule V_0) sont en très bon accord avec les mesures expérimentales [13, 15]. Le paramètre de maille et le paramètre interne calculés avec l'approximation LDA diffèrent respectivement de 0.85% et 0.41% des valeurs expérimentales [13].

Après avoir calculé les paramètres structuraux de la structure relaxée (l'état d'équilibre), nous avons passé à l'étude de la stabilité de phase. La détermination de la stabilité structurale de la phase cristalline a une grande importance pour comprendre le comportement thermodynamique de la céramique dentaire. Afin d'évaluer la stabilité structurale de la phase spinelle $MgAl_2O_4$, 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 $MgAl_2O_4$ est donnée par la relation suivante :

$$\Delta H_f(MgAl_2O_4) = E_{tot}(MgAl_2O_4) - n[E(Mg) + 2E(Al) + 2E(O_2)] \quad (1)$$

Composé : $MgAl_2O_4$	a_0	u	V_0
notre présent travail (LDA)	8.019(8)	0.2644	515.815
(Exper) ^a	8.0888	0.2633	529.32
(Exper) ^b	8.0815	0.2626	527.80

^aréférence [13] ; ^b référence [15].

Tableau 1. Les paramètres structuraux de l'état fondamental (a_0 (en Å), u , $V(\text{Å}^3)$) de la phase spinelle $MgAl_2O_4$ en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales.

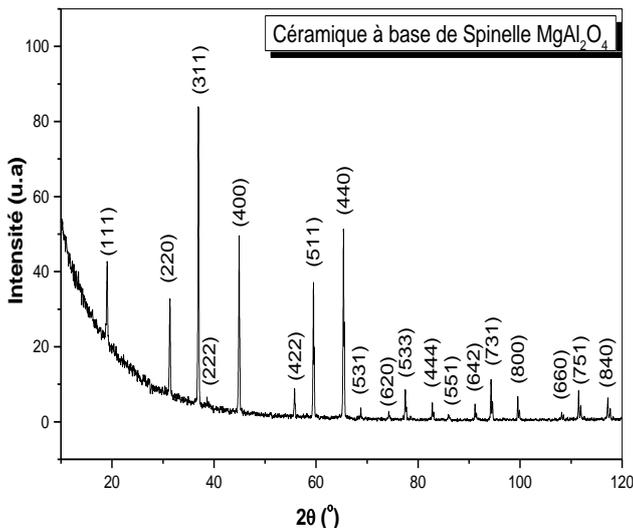


Figure 1. Spectre de diffraction des RX de l'échantillon In-Ceram Spinelle.

ou $\Delta H_f(MgAl_2O_4)$ est l'enthalpie de formation, E_{tot} est l'énergie totale par unité de cellule du composé $MgAl_2O_4$, $E(X= Mg, Al)$ représente l'énergie totale par atome de l'élément pure X, $E(O_2)$ est l'énergie totale de la molécule O_2 , et finalement n est le nombre d'unités formulaires $MgAl_2O_4$ contenant un cristal ($n=8$ pour le composé $MgAl_2O_4$). L'enthalpie de formation calculée dans le cadre de l'approximation LDA ainsi que les énergies totales du composé $MgAl_2O_4$, de l'élément X et la molécule O_2 , sont regroupées dans le tableau 2, avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. La valeur obtenue de l'enthalpie de formation est en parfaite accord avec celle obtenue par l'expérience [16, 17] et par d'autres calculs théoriques utilisant la méthode du pseudo-potentiel avec l'approximation GGA [18, 19]. Comme le montre le tableau 2, la valeur de l'enthalpie de formation obtenue est plus négative. Cela signifie que la phase spinelle $MgAl_2O_4$ est parfaitement stable. En outre, comparant cette valeur avec celle rapportée sur d'autres phases formant des céramiques dentaires [5], comme le disilicate de lithium $Li_2Si_2O_5$ et le fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$. Il en résulte que la phase spinelle est énergétiquement la plus stable même à des températures élevée. Par conséquent, la céramique dentaire à base de spinelle devrait être thermodynamiquement plus stable que celle basée sur les cristaux de $Li_2Si_2O_5$ ou $Ca_5(PO_4)_3F$.

Composé : MgAl ₂ O ₄							
<i>E_{tot}</i> (eV)	<i>E</i> (Mg)	<i>E</i> (Al)	<i>E</i> (O ₂)	ΔH_f (eV/atome)	ΔH_f (KJ.mol ⁻¹ /unite formulaire)	ΔH_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		[16]
				-3.411	-2304.5		[17]
				-3.26	-2202.13		[18]
				-3.171	-2142.3		[19]
Composé:							
Li₂Si₂O₅						-1871.135	[5]
Ca₅(PO₄)₃F						-13256.205	[5]

Tableau 2. Calcul de l'enthalpie de formation de la phase spinelle MgAl₂O₄, en comparaison avec d'autres mesures expérimentales et théoriques (la conversion de eV/atome au KJ.mol⁻¹ est $\approx 96.5 \times N$, où $N=56$ atomes), ainsi que d'autres phases formants des céramiques dentaires.

3.2. Propriétés électroniques

Pour atteindre une bonne compréhension du comportement électronique et par la suite le comportement optique de système In-Ceram Spinel, nous avons analysé la structure électronique du composé MgAl₂O₄ à travers le calcul de la structure de bandes électroniques et la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS). La figure 2 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 [20, 21]. Le calcul de la structure de bandes suggère que le composé MgAl₂O₄ 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 Γ , séparées par un gap d'énergie (bande interdite) de l'ordre de 5.3 eV qui est en bon accord avec les résultats théoriques précédents (5.55 eV [20] et 5.2 eV [21]). Cependant, notre valeur du gap d'énergie est inférieure à celle obtenue expérimentalement (7.8 eV [22]). Cette sous-estimation est principalement liée à la limitation bien connue de l'approximation LDA qui sous-estime le gap d'énergie des isolants.

La densité d'états DOS (Density of States) joue un rôle primordial dans l'analyse des propriétés optiques des matériaux. Les densités d'états totale et partielle obtenues par l'approximation LDA sont présentées dans la figure 3. Les résultats de calcul montrent que l'allure globale des spectres est presque identique aux autres résultats obtenus avec différentes méthodes de calcul [20, 21]. L'analyse des spectres montre que le haut de la bande de valence au dessous du niveau de Fermi (-5 eV à 0 eV) est essentiellement constitué par les états 2*p* de l'atome O avec une faible contribution des états 3*s* et 3*p* 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 MgAl₂O₄ est plus importante entre l'ion O²⁻ et l'ion Al³⁺ qu'entre O²⁻ et

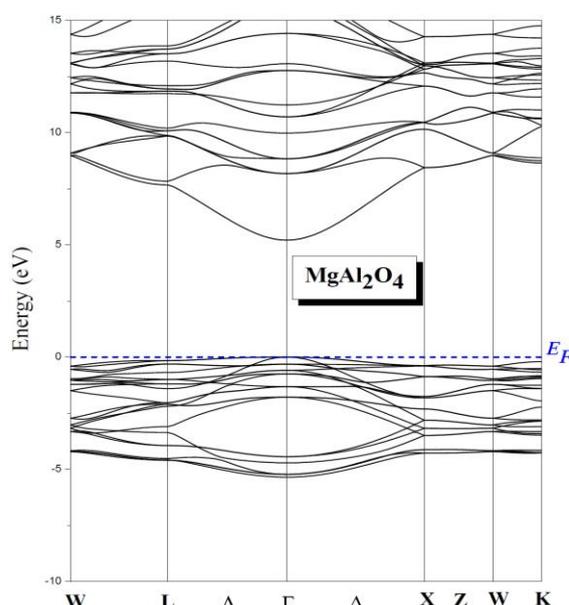


Figure 2. Structure de bandes du composé spinelle MgAl₂O₄ le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Mg²⁺. 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 3*s* de l'atome Mg et les états 3*p* de l'atome Al.

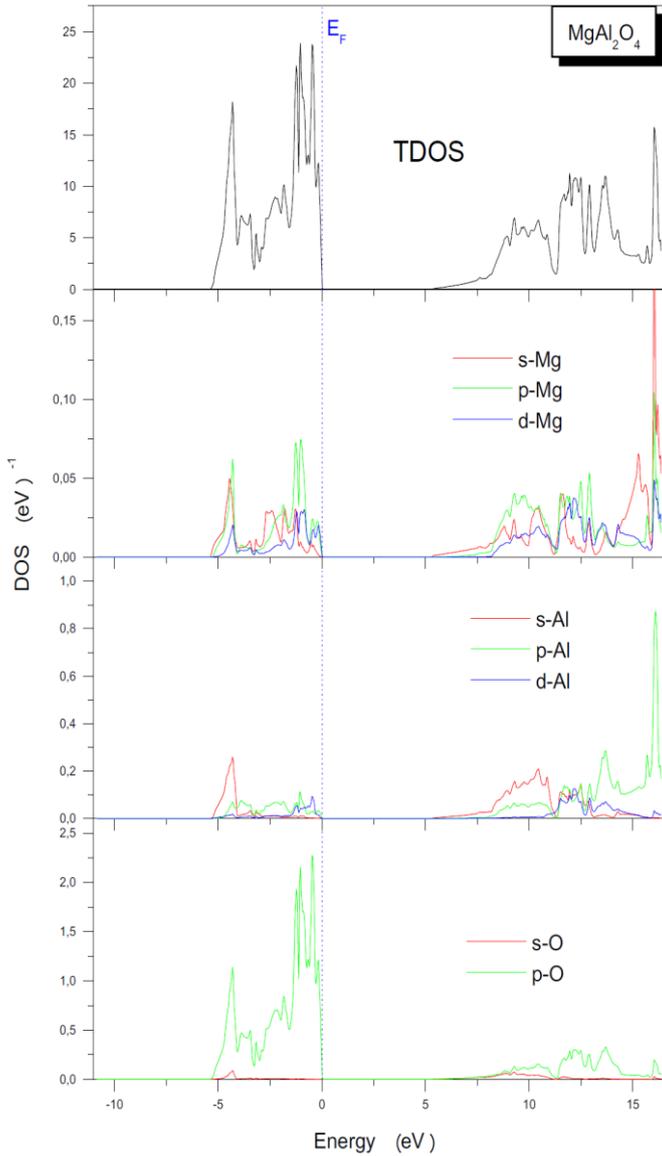


Figure 3. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé spinelle MgAl₂O₄.

3.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un solide peuvent être décrites en

termes de sa fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ 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 : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ 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 occupées et inoccupées dans la première zone de Brillouin donnée par l'équation suivante [23]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (2)$$

Où ω est la fréquence des photons incidents, e est la charge de l'électron et Ω 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, ψ_k^c et ψ_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 $\epsilon_1(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [24]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3)$$

où P implique la valeur principale de l'intégrale. Les réponses optiques de la phase spinelle sont calculées pour des énergies de photons allant jusqu'à 40eV. La figure 4 illustre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé spinelle.

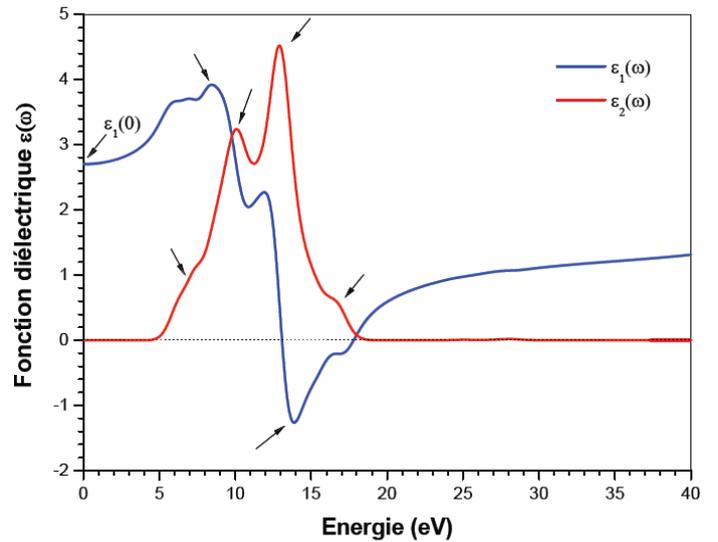


Figure 4. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle MgAl₂O₄.

Le spectre de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ 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'état 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 Γ - Γ . Le second et le troisième pic sont produits essentiellement de la transition directe (Γ - Γ) et indirecte (Γ - L ; Γ - 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 dessous 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

$\epsilon_1(\omega)$, la valeur calculée de la constante diélectrique

statique $\epsilon_1(0)$ de la phase spinelle est d'environ 2.7. Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles (2.89 [25], 2.61 [26], 3.112 [21]).

On peut voir que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ 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], $\epsilon_1(\omega)$ 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.

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 $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en utilisant les relations suivantes [27]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

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 5. On peut remarquer que, les spectres de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ 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.

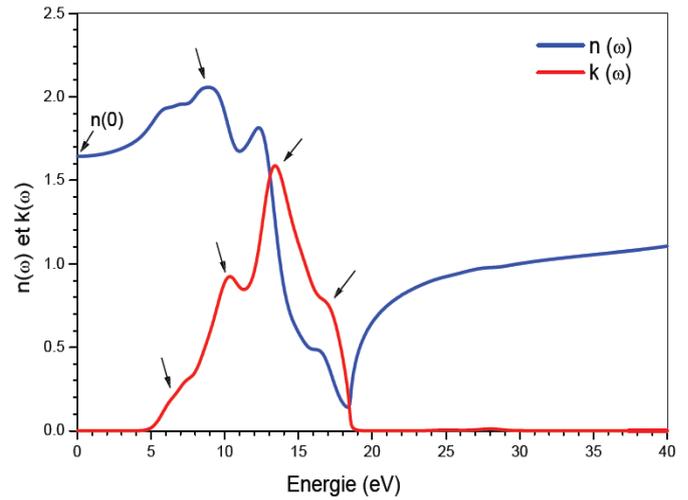


Figure 5. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon de la phase spinelle MgAl₂O₄.

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 3, avec d'autres données expérimentales et théoriques [28, 26, 21]. Notre valeur s'accorde avec la valeur expérimentale mesurée [28] et les valeurs théoriques calculées par d'autres méthodes numériques [26, 21]. 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. 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 spinelle pourrait être un matériau fluorescent.

Composé	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$n(\omega)$		
			Infrarouge	Visible	UV
MgAl ₂ O ₄ (Nos calculs)	2.7	1.64	1.642–1.658	1.658–1.697	1.698–2.057
Résultats expérimentales			-	-	-
	2.89 ^a	1.71 ^b			
Résultats théoriques			-	-	-
	2.61 ^c	1.61 ^c			
	3.11 ^d	1.76 ^d			

^a Référence [25] ; ^b Référence [28] ; ^c Référence [26] ; ^dRéférence [21].

Tableau 3. 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 MgAl₂O₄, en comparaison avec d'autres mesures expérimentales et théoriques.

En outre, le comportement optique des matériaux dentaires tels que, la transparence, l'opacité et la brillance peut dépendre de la différence de l'indice de réfraction entre la phase cristalline et la phase 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 [29]. L'écart entre l'indice de réfraction simulé de la phase spinelle (1,658 à 1,697 dans le domaine visible) et celui de la phase vitreuse (1.5 à 1.55[29]) étant plus faible, suggérant ainsi que la phase spinelle pourrait fournir un matériau dentaire translucide adapté pour les restaurations dentaires esthétiques.

4. CONCLUSION :

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, la stabilité structurale, les propriétés électroniques et optiques de la phase cristalline spinelle MgAl₂O₄ ont été calculées dans le cadre de l'approximation LDA.

Le calcul des paramètres structuraux de la phase spinelle dans son état fondamental à savoir, le paramètre de maille a_0 , le paramètre interne u et le volume par unité de cellule d'équilibre V_0 sont en très bon accord avec celles obtenus expérimentalement. La stabilité structurale de la phase spinelle a été évaluée via le calcul de leur enthalpie de formation. Le résultat obtenu indique clairement que cette phase est énergétiquement plus stable comparativement aux autres phases formant des céramiques dentaires. L'étude des propriétés électroniques à travers l'analyse de la structure électronique du composé MgAl₂O₄ a montré que la phase spinelle possède un grand gap d'énergie direct au point Γ , confirmant ainsi le caractère isolant du système dentaire In-Ceram Spinel. Nos résultats obtenus de l'étude des propriétés optiques

indiquent que la phase spinelle est transparente aux rayonnements visibles et infrarouge, opaque dans l'ultraviolet et possède un comportement réfléchissant métallique aux ultraviolettes de grande énergie. La valeur élevée du coefficient d'extinction dans l'ultraviolet suggère que le spinelle pourrait être un bon activateur du phénomène de la fluorescence. Ces caractéristiques optiques ainsi que leur faible indice de réfraction (dans la région visible) font de spinelle un bon candidat pour les restaurations dentaires esthétiques.

REFERENCES

- [1]. C. Schirra, Esthétique des dents antérieures avec le système In-Ceram[®]-Spinell, Cologne, Allemagne, Rev Mens Suisse Odontostomatol, Vol 108: 7 (1998).
- [2]. L. Pröbster, M. Groten, VITA All-Ceramics-VITA In-Ceram[®] Guide for all-ceramic restorations in the dental practice, Edition (2006).
- [3]. J. M. Poujade, C. Zerbib, D. Serre. Céramiques dentaires. EMC-Dentisterie. 1, 101 (2004).
- [4]. Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached. J. Mech.Behav. Biomed. Mater. 32, 345 (2014).
- [5]. Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, and M. S. Aida, J. Elec. Mater. 45 (2016).
- [6]. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Zeitschrift fuer Kristallographie. 220, 567 (2005).
- [7]. P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [8]. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., B 140, 1133, (1965).
- [9]. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 41, 7892 (1990).
- [10]. J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [11]. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [12]. L.W. Finger, R.M. Hazen, and A.M. Hofmeister. Phys. Chem. Mineral. 13, 215 (1986).
- [13]. F. Nestola, T. B. Ballaran, T. B. Zunic, F. Princivalle, L. Secco, A. D. Negro, Am. Mineral. 92, 1838, (2007).
- [14]. H. Sawada, Mater. Res. Bull., 30, 341, (1995).
- [15]. D. Levy, A. Pavese, M. Hanfland, Am. Mineral. 88, 93 (2003).
- [16]. A. Johnson, Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry, 2nd ed (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1982).
- [17]. S. K. Sexana, N. Chatterjee, Y. Fei, G. shen, Thermodynamic Data on Oxides and Silicates, (1993); J.

- F. W. Bowles, R. A. Howie, D. J. Vaughan, and J. Zussman, *Rock-forming Minerals: Non-Silicates: Oxides, Hydroxydes and Sulphides*, 2nd ed, Volume 5A, 366 (2011).
- [18]. B. Tu, H. Wang, X. Liu, W. Wang, Z. Fu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2015).
- [19]. H. Moriwake, I. Tanaka, F. Oba, Y. Koyama, and H. Adachi, *Phys. Rev. B* 65, 153103 (2002).
- [20]. R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs. *Phys. Lett A* 344, 271 (2005).
- [21]. S. M. Hosseini, *Phys. Stat. Sol. (b)*. 245(12), 2800 (2008).
- [22]. M. L. Bortz, R. H. French, D. J. Jones, R. V. Kasowski, and F. S. Ohuchi, *Phys. Scr.* 41, 537 (1990).
- [23]. M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14, 2717 (2002).
- [24]. H. A. Kramers, *La diffusion de la lumière par les atomes. Atti Cong. Intern. Fisica*, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como, 2, 545 (1927).
- [25]. N. N. Boguslavskaya, E. F. Venger, N. M. Vernidub, Yu. A. Pasechnik, and K. V. Shportko, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 5, 95 (2002).
- [26]. B. Amin, R. Khenata, A. Bouhemadou, Iftikhar Ahmadd, M. Maqbool, *Physica B* 407 2588 (2012).
- [27]. M. Fox, *Optical properties of solids* (New York: Oxford University Press)(2001).
- [28]. GEMSELECT, <http://www.gemselect.com/gem-info/spinel/spinel-info.php>.
- [29]. T. Völkel, H. Bürke, F. Rothbrust, M. Schweiger, H. Kerschbaumer, and A. Stiefenhofer, Report No. 17, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein, June 2006.