

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab BLIDA 1



Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention de diplôme de Master
Option : **Physique des Matériaux**
Laboratoire : LPCMIA

Thème :

Etude théorique des Propriétés Structurales, Électroniques et Élastiques des Matériaux à base de Zirconium ($t\text{-ZrO}_2$) destinés aux Prothèses Dentaires

Réalisé par :

BETTAHAR Aya

Soutenus le 18/07/2023 devant le jury composé de :

Mr M. DERBAL	PROFESSEUR	Univ.Blida1	Président
Mme H.OULD ARAB	MAA	Univ. Khemis Miliana	Examinatrice
Mme F. BOUAMRA	MCA	Univ.Blida1	Promotrice

2022/2023

ملخص

الفائدة من إنجاز مشروع التّخرج هذا هو دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والمرونية، لمادة الزركونيا (t-ZrO₂) بدون و تحت ضغوط مختلفة (50،25،20،15)GPa تم تنفيذ ذلك على خلية مركبة (2×2×2)p مكونة من 48 ذرة يُشار إليها بـ t-Zr₁₆O₃₂. أُجريت هذه الحسابات باستخدام برنامج CRYSTAL17، الذي يتضمّن مجموعة من المناهج النظرية، بما في ذلك نظرية SCF-LCAO-DFT-B3LYP برهنت نتائجنا بأن مادة الزركونيا (t-ZrO₂)، سواءً قبل او بعد التعرض للضغط، تبقى مادة عازلة بفجوة طاقة كبيرة تبلغ 5.81 eV عند 0 GPa و 5.37 eV عند الضّغط 50GPa، وبالمرور إلى صلابة هذه المادة فقد اثبتناها بحساب معامل يونغ (module de Young) والتي تبلغ قيمته 225.65 GPa، وهذه الخاصية الأخيرة تؤدي إلى اختيار مادة الزركونيا كأفضل مادة تستخدم في تصنيع الأسنان.

الكلمات المفتاحية: t-ZrO₂، DFT، B3LYP، CRYSTAL17، معامل يونغ، الصلابة.

Abstract

The purpose of this graduation project is to study the structural, electronic, and elastic properties of zirconia ($t\text{-ZrO}_2$) under different pressures (50, 25, 20, 15 GPa). This was done using a supercell $(2 \times 2 \times 2)_p$ consisting of 48 atoms referred to as $t\text{-Zr}_{16}\text{O}_{32}$. The calculations were performed using the CRYSTAL17 program, which includes a range of theoretical methods, including the SCF-LCAO-DFT-B3LYP theory. Our results confirm that zirconia ($t\text{-Zr}_{16}\text{O}_{32}$), both before and after being subjected to pressure, remains an insulating material with a large energy gap of 5.81 eV at 0 GPa and 5.37 eV at 50 GPa. Furthermore, we calculated the Young's modulus, which is 225.65 GPa, indicating the hardness of this material. This last property makes zirconia the best choice for dental manufacturing.

Keywords: $t\text{-ZrO}_2$, DFT, B3LYP, CRYSTAL17, Young modulus, rigidity.

Résumé

L'objectif de ce projet de fin d'études est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques de zircon (t-ZrO₂) sous différentes pressions (50, 25, 20, 15 GPa). Cela a été réalisé à l'aide d'une supercellule (2×2×2)_p composée de 48 atomes, notée t-Zr₁₆O₃₂. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme CRYSTAL17, qui comprend différentes méthodes théoriques, dont la théorie SCF-LCAO-DFT-B3LYP. Nos résultats confirment que la zircon (t-Zr₁₆O₃₂), qu'elle soit soumise ou non à une pression, reste un matériau isolant avec une large bande interdite de 5,81 eV à 0 GPa et de 5,37 eV à 50 GPa. De plus, nous avons calculé le module de Young, qui est de 225,65 GPa, témoignant de la dureté de ce matériau. Cette dernière propriété confirme que la zircon est le meilleur choix pour la fabrication dentaire.

Mot clés : t-ZrO₂, DFT, B3LYP, CRYSTAL17, Module de Young, rigidité.

Remerciement

Je remercie Allah de m'avoir donné la force, la volonté, la santé et la patience pour atteindre ce moment.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Mme **F. BOUAMRA** pour avoir accepté d'être la promotrice de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement.

Je remercie chaleureusement ceux qui ont bien voulu accepter de participer au jury d'examinations de ce mémoire

J'aimerais exprimer ma gratitude à Mme **N. BOUCHLAGHEM**, Mme **K. M'HAMMEDI** et Mme **I. LANEZ**

Un grand merci à tous les autres membres de laboratoires <<LPCMIA>>, à mes enseignants : Mr **A. BOUMEDIENNE**, Mr **B. REKIK**, Mr **R. BELAL**, Mme **S. OUIR**, Mr **B. BOUTAHRAOUI...**

Je remercie tous les prothésistes et les dentistes pour leur aide, Dr **Amer**, Dr **Mourad MESMOUS**, Dr **Mohamed Imad DJEBBAR** ..., aussi merci à **ONAAPH** le centre de fabrication des prothèses, et la clinique

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mon père que j'aurais souhaité avoir avec nous aujourd'hui, et à ma chère mère que Allah la préserve.

A mes sœurs et mes frères.

A ma famille.

A mes amis et proches amis Malak et Farida.

A mes collègues.

Table des matières

Résumé	
Remerciement	
Dédicace	
Tables des matières	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction Générale.....	16
Chapitre I: Etat de l'Art	
1.Introduction.....	19
2.La dent naturelle.....	19
2.1La morphologie de la dent.....	19
2.2La structure de la dent	20
3.Les prothèses dentaires	21
3.1Définition	21
3.2Le rôle des prothèses dentaires.....	21
3.3Les types des prothèses dentaires.....	21
3.3.1Les prothèses dentaires amovibles (Adjointes)	21
3.3.2Les prothèses dentaires fixes (Conjointes)	22
4. Les matériaux prothétiques :.....	25
4.1Les céramiques dentaires	26
4.1.1Définition des matériaux céramiques.....	26
4.1.2Classification des céramiques	27
4.1.2.1Classification traditionnelle (en fonction de la température de fusion).....	27
4.1.2.2Classification selon les constituants chimiques.....	28
4.1.3Les propriétés des céramiques	28
4.1.3.1Les propriétés mécaniques	28
4.1.3.2Les propriétés physiques	29
5.La zircone (dioxyde de zirconium ZrO_2)	30
5.1Définition	30
5.2Les propriétés de zircone.....	31
5.2.1Les propriétés physiques	31
5.2.1.1Les propriétés structurales	31

5.2.1.2	Les propriétés électroniques	34
5.2.1.3	Les propriétés mécaniques	34
6.	Les types de zircone utilisés en dentisterie	35
7.	La stabilisation de la phase tétragonale de zircone utilisant Y_2O_3	35
7.1	Les propriétés de 3Y-TPZ	36
7.1.1	Les propriétés physiques	36
7.1.1.1	Les propriétés structurales	36
7.1.1.2	Les propriétés mécaniques	38
8.	Conclusion	38

Chapitre II: Approches Théoriques

1.	Introduction	40
2.	L'équation de Schrödinger d'un système périodique	40
3.	L'approximation de Hartree-Fock Périodique	41
3.1	L'approximation de Born-Oppenheimer	41
3.2	Théorème de Bloch	42
4.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	45
4.1	Théorème de Hohenberg-Kohn (HK)	45
4.2	Equations de Kohn et Sham (KS)	46
4.3	L'Approximation de la Densité Locale LDA	48
4.4	L'Approximation de Gradient Généralisé GGA	48
4.5	La fonctionnelle hybride B3LYP	49
5.	Les bases d'orbitales atomiques (OA)	49
6.	L'analyse de population de Mulliken	50
7.	La théorie d'élasticité	51
7.1	La loi de Hooke	52
7.1.1	Le tenseur des déformations	52
7.1.2	Le tenseur des contraintes	52
7.1.3	Le tenseur d'élasticité (rigidité)	53
7.2	Les grandeurs élastiques des solides	54
7.3	Anisotropie élastique	55
8.	Présentation du programme CRYSTAL	55
9.	Conclusion	58

Chapitre III: Résultats et Discussions

1.	Introduction	60
2.	Modèles Géométriques et détails de calcul	60

3. Les propriétés structurales de l'oxyde de zirconium (zircon)	62
3.1 Etude de la relaxation et la reconstruction	63
4. Etude des propriétés électroniques	64
4.1 La structure de Bande d'énergie	64
4.1.1 La structure de Bande d'énergie sans pression	65
4.1.2 La structure de Bande d'énergie en fonction de la pression	66
4.2 Densité d'Etat	68
4.2.1 L'analyse des spectres de la densité d'états (sans pression)	68
4.2.2 L'analyse des spectres de la densité d'états en fonction de la pression	70
5. La longueur de la liaison et l'analyse de la population de Mulliken	73
5.1 La longueur et l'angle de liaison	73
5.2 La charge de recouvrement et l'état d'oxydation	74
6. Les propriétés élastiques	75
6.1 Les propriétés élastiques sans pression (à 0 GPa)	76
6.1.1 Tenseur des constantes élastiques	76
6.1.2 La stabilité mécanique	77
6.1.3 Les grandeurs élastiques des solides	77
6.1.4 Anisotropie élastique	79
6.2 Les propriétés élastiques en fonction de la pression	81
6.2.1 Le tenseur des constantes élastiques	81
6.2.2 La stabilité mécanique	82
6.2.3 Les grandeurs élastiques des solides	83
6.2.4 Anisotropie élastique	84
7. Conclusion	89
Conclusion Générale	91

Liste des Figures

Figure I.1 : Morphologie de la dent	19
Figure I.2 : Structure de la dent	20
Figure I.3 :(a) Prothèse amovible complète pour deux arcades, (b) prothèse amovible partielle résine, (c) prothèse amovible partielle à infrastructure métalliques	22
Figure I.4 :(a) Couronne dentaire, (b) représente l'inlay et l'onlay, (c) la pièce prothétique endocouronne, (d) la facette dentaire	23
Figure I.5 :(a) la couronne métallique, (b) la couronne céramique, (c) la couronne céramo-métallique, (d) la couronne en résine	24
Figure I.6 : Bridge	25
Figure I.7 :(a) les prothèses dentaires fixes sur les implants, (b) prothèse dentaire amovible sur les implants	25
Figure 1.8 :Microphotographie en MEB d'une céramique	26
Figure I.9 : La poudre de Zircon ZrO_2	30
Figure I.10 :Changement de la phase cristallographique en fonction de l'augmentation de la température	31
Figure I.11 :Transformations allotropiques des cristaux d'oxyde de zirconium au cours de changements de températures	31
Figure I.12 : la structure de bande d'énergie de t- ZrO_2	34
Figure I.13 :Strucure cubique de L'oxyde d'yttrium	36
Figure I.14 :Micrographies à force atomique du 3Y-TZP fritté à 1300 °C (A) et à 1450 °C (B).....	37
Figure II.15 : Schéma représentatif du principe de la symétrie translatrice et du théorème de Bloch	43
Figure II.16 :Structure de programme CRYSTAL	57
Figure III17 : (a) cellule élémentaire de Bulk ZrO_2 (b) modèle de supercellule $(2 \times 2 \times 2)_p$ de ZrO_2 Les sphères de couleurs rouge et bleu désignent respectivement les atomes Zr et O.....	61
Figure III.18 :Représentation des paramètres de la reconstruction $(\Delta X, \Delta Y)$ et de la relaxation ΔZ des atomes de la structure relaxée de $Zr_{16}O_{32}$	63
Figure III.19 :La première zone de Brillouin de structure tétragonale.....	65

Figure III.20: Structure de Bande d'énergie de $Zr_{16}O_{32}$ au voisinage de niveau de Fermi	65
Figure III.21 : Structure de Bande d'énergie de $Zr_{16}O_{32}$ au voisinage de niveau de fermi pour différentes pressions appliquées	67
Figure III.22: Diagramme de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) respectivement de $Zr_{16}O_{32}$	69
Figure III.23: Diagramme de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) respectivement de $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 15 GPa et 20 GPa.....	71
Figure III.24: Diagramme de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) respectivement de $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 25 GPa et 50 GPa.....	72
Figure III.25: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$	80
Figure III.26: Variation des constantes d'élasticité en fonction de la pression	82
Figure III.27: Variation des grandeurs d'élasticité en fonction de la pression.	84
Figure III.28: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 15 GPa	85
Figure III.29: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 20 GPa.	86
Figure III.30: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 25 GPa	87
Figure III.31: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 50 GPa	88

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Classification des céramiques suivant leur intervalle de fusion	27
Tableau I.2: Principales propriétés mécaniques des matériaux céramiques dentaires de qualité biomédicale les plus courants	29
Tableau I.3: les paramètres de la maille monoclinique	32
Tableau I.4: les coordonnées des atomes de la structure monoclinique	32
Tableau I.5: les paramètres de la maille tétragonal	33
Tableau I.6: les coordonnées des atomes de la structure tétragonale	33
Tableau I.7: les paramètres de la maille cubique	33
Tableau I.8: les coordonnées des atomes de la structure cubique	34
Tableau I.9: le module de compression B module de Young (E), le module de cisaillement (G) pour t-ZrO ₂	35
Tableau I.10 : les paramètres de la maille d'Y ₂ O ₃	36
Tableau I.11: les coordonnées des atomes de la structure cubique d'Y ₂ O ₃	37
Tableau I.12: les paramètres de la maille de 3Y-TPZ	37
Tableau I.13: le module de compression B module de Young (E), le module de cisaillement (G) pour 3Y-TPZ.....	38
Tableau I.14: Valeurs des modules élastiques traduisant le degré de rigidité de différents matériaux et tissus	38
Tableau II.15: la notation tensorielle et la notation matricielle.....	53
Tableau III.16: Paramètres géométriques optimisés de la cellule primitive de ZrO ₂ et la supercellule (2x2x2) _p Zr ₁₆ O ₃₂	63
Tableau III.17: Paramètres de la reconstruction ΔX, ΔY et de la relaxation ΔZ pour le Zr ₁₆ O ₃₂	64
Tableau III.18: L'énergie de Gap pour la Zirconne	66
Tableau III.19: L'énergie de Gap de Zirconne pour différentes pression appliqué.....	68
Tableau III.20: Le niveau de fermi pour chaque pression appliquée.	73
Tableau III.21: Les largeurs de la VBM et la CBM en fonction de la pression.	73
Tableau III.22: La longueur et l'angle de la liaison entre les atomes Zr et O.	74
Tableau III.23: La charge de recouvrement entre les atomes Zr et O.....	75
Tableau III.24: La charge totale d'atomes et l'état d'oxydation pour les atomes Zr et O.	75

Tableau III.25: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) pour $Zr_{16}O_{32}$ en comparaison avec les expériences et les calculs précédents.....	76
Tableau III.26: les grandeurs élastiques en GPa (le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν) du $Zr_{16}O_{32}$	78
Tableau III.27: L'indice d'anisotropie de zirconne.....	79
Tableau III.28: Les valeurs d'anisotropie du module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν	80
Tableau III.29: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) pour $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression.....	81
Tableau III.30: les grandeurs élastiques en GPa (le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν) du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression.....	83
Tableau III.31: Les valeurs d'anisotropie du module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν en fonction de la pression.....	84

Liste des abréviations

Sygle	Description
P.A.C	Prothèse Amovible Complète
P.A. P	Prothèse Amovible Partielle
P.A.P. R	Prothèses Amovibles Partielles Résine
P.A.P.I.M	Prothèses amovibles Partielles à Infrastructure Métalliques
t-ZrO ₂	Zircone tétragonale
3Y-TPZ	Polycristal de zircone stabilisée par 3% de Y ₂ O ₃
IFBZ	La première zone de Brillouin irréductible
E _g	Energie de gap
LCAO	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
VBM	Le maximum de la bande de valence
CBM	Le minimum de la bande de conduction
OAs	Les orbitales atomiques
DOSS	La densité d'état totale
LDOS	La densité d'état projetée sur la couche atomique
PDOS	La densité d'état projetée sur les orbitales atomiques
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de la densité locale
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
ECP	Effective core pseudo-potentiel

Introduction Générales

Introduction Générale

Les prothèses dentaires sont des dispositifs utilisés pour remplacer les dents manquantes ou endommagées, permettant ainsi d'améliorer à la fois la fonction buccale et l'esthétique dentaire. Actuellement, il existe différents types de prothèses dentaires disponibles, en fonction des besoins spécifiques des patients. Les types les plus courants sont les prothèses dentaires amovibles, qui peuvent être retirées et réinsérées par le patient, les prothèses dentaires fixes qui sont fixées en place de manière permanente, et les prothèses dentaires implantaire qui sont fixées directement dans l'os de la mâchoire à l'aide d'implants dentaires.

Ces prothèses sont réalisées à partir de matériaux qui présentent des propriétés spécifiques telles que des propriétés mécaniques, esthétiques et biocompatibles. Les propriétés mécaniques sont importantes pour assurer la rigidité des prothèses, tandis que les propriétés esthétiques sont essentielles pour obtenir un aspect naturel et harmonieux des prothèses dentaires. Les propriétés biocompatibles assurent une compatibilité avec les tissus et les structures buccales, minimisant ainsi les réactions indésirables ou les irritations.

Dans notre étude, nous nous concentrons sur les matériaux céramiques qui jouent un rôle crucial dans la science des biomatériaux dentaires. Parmi toutes les céramiques dentaires, la zircone (ZrO_2) est un choix évident en tant que biomatériau dentaire est largement utilisé dans la dentisterie restauratrice contemporaine. La zircone est couramment utilisée comme matériau structurel pour les bridges, les couronnes, les inserts et les implants dentaires en raison de ses propriétés biocompatibles, de sa résistance élevée et de sa rigidité [1].

L'oxyde de zirconium (ZrO_2) peut exister sous différentes structures forme allotropique, notamment monoclinique, tétragonale et cubique [2]. Dans le domaine de la dentisterie, la structure tétragonale stabilisée par l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) a suscité un grand intérêt. Ce type de zirconium est appelé polycristal de zircone tétragonale (Y-TZP). La stabilisation est réalisée en ajoutant environ 3% d'oxyde d'yttrium[3].

Notre travail s'inscrit dans ce contexte précis. Nous nous concentrons sur la zircone dans sa phase tétragonale, et l'objectif de cette étude est de calculer les propriétés structurales, électroniques et surtout les propriétés élastiques afin de déterminer la

rigidité de zircone pure (ZrO_2) en utilisant le programme de calcul ab-initio, CRYSTAL17.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre de notre étude, comprend une synthèse des travaux de la littérature sur la structure de la dent naturelle, les différents types de prothèses dentaires disponibles et les matériaux utilisés en prothèse dentaire, en mettant l'accent sur les céramiques dentaires, en particulier la zircone (ZrO_2) et la zircone stabilisée par 3% d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). Nous explorons les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux, en nous basant sur les résultats d'autres études théoriques et expérimentales.

Le deuxième chapitre présente les approches théoriques d'un calcul ab-initio, les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la théorie d'élasticité. En plus, d'une brève description sur le déroulement du programme du calcul CRYSTAL17.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté en détail la méthodologie de calcul utilisée, y compris la procédure adoptée et les conditions spécifiques. Nous avons ensuite exposé les résultats obtenus à partir de ces calculs, en mettant l'accent sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques de zircone. Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux disponibles dans la littérature.

Enfin, nous avons conclu notre travail avec une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats de notre étude. Nous avons également souligné quelques perspectives pour de futures recherches dans ce domaine, mettant en évidence les aspects qui pourraient être approfondis ou étudiés plus en détail.

Chapitre I

Etat de l'Art

1. Introduction

Il est reconnu, que les prothèses dentaires sont utilisées pour remplacer les dents manquantes ou endommagées. Il existe plusieurs types de prothèses dentaires chacun étant conçu pour répondre à des besoins différents. Actuellement, ils existent plusieurs matériaux prothétiques dentaires caractérisés par des propriétés spécifiques qui sont prises en compte lors de la sélection, comme les propriétés élastiques, électroniques, thermiques...etc.

Pour cela, nous avons présenté dans ce chapitre, au premier lieu une présentation de la morphologie et la structure de la dent, puis les différents types des prothèses dentaires et les matériaux prothétiques utilisés à base des céramiques dentaires spécifiquement la zircone (ZrO_2).

2. La dent naturelle

2.1 La morphologie de la dent

La dent est le tissu le plus dur du corps. Elle présente trois parties : la racine, le collet dentaire et la couronne.

La figure suivante représente les trois parties de la dent

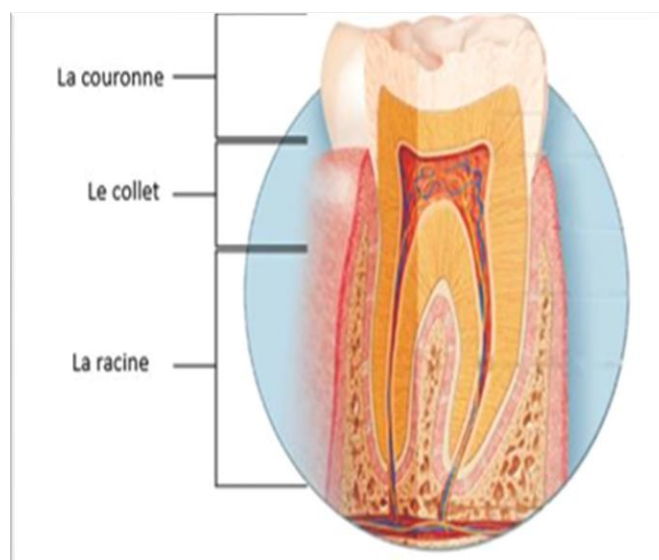


Figure I.1 : Morphologie de la dent [4].

2.2 La structure de la dent

Les quatre principaux tissus qui constituent la dent sont : l'émail, la dentine le cément et la pulpe.

L'Email : est le tissu le plus dur et le plus minéralisé du corps humain. La composition de l'émail est principalement inorganique, contenant plus de 96% de matière minérale constituée d'hydroxyapatites de calcium ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [5]. En revanche l'émail contient moins de 1% de matière organique, qui est principalement de protéines et de traces de lipides, et le reste étant de l'eau [6].

La dentine : La dentine, qui constitue la majeure partie de toutes les dents, est un tissu dentaire complexe de composite à la fois minéral et organique. Elle est composée d'environ 72 % de matière inorganique principalement d'hydroxyapatites (carbonatées et magnésies). Environ de 20 % de la dentine est de la matière organique (principalement du collagène). De plus elle contient environ 8 % d'eau [5].

La dentine entoure la pulpe vasculaire à l'intérieur de la dent. Elle agit comme barrière protectrice entre l'émail qui couvre la couronne dentaire et le cément qui recouvre la racine dentaire [7].

Le cément : La dentine est recouverte par le cément au niveau de la racine de la dent, et dont la dureté est moins importante que celle de la dentine. Sa composition chimique est similaire de celle de l'os, avec 70 % de matière inorganique et 22 % de matière organique [5].

La pulpe : La pulpe est un tissu conjonctif spécialisé, inclus à l'intérieur d'une cavité dite pulpaire, située dans la partie interne et centrale de la dent et limitée par les parois dentinaires rigides [8].

La figure I.2 est une représentation détaillée de la dent.

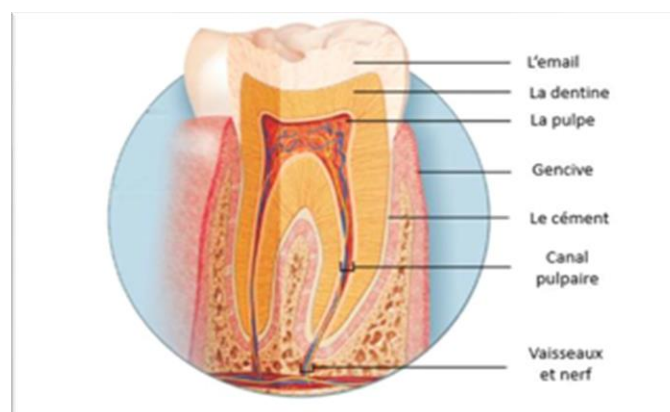


Figure I.2: Structure de la dent [4]

3. Les prothèses dentaires

3.1 Définition

Les prothèses dentaires sont des dispositifs médicaux servent à remplacer soit une partie de dent, soit une ou plusieurs dents entières [9]. Il existe deux types essentiels dans les prothèses dentaires : les prothèses dentaires amovibles et fixes. Ces prothèses peuvent être fabriquées à partir de plusieurs matériaux tels que, le métal, la céramique, la résine ou en combinaison de différents matériaux.

3.2 Le rôle des prothèses dentaires

Les prothèses dentaires remplissent plusieurs rôles importants, parmi eux on trouve :

- Restaurer la fonction de mastication.
- Améliorer l'apparence esthétique du sourire.
- Prévenir d'autres problèmes dentaires et de santé.

3.3 Les types des prothèses dentaires

3.3.1 Les prothèses dentaires amovibles (Adjointes)

a. Prothèse Amovible Complète (P.A.C)

Une P.A.C, ce sont des dents artificielles sur un support. La P.A.C remplace toutes les dents du haut ou toutes celles du bas [10]. Elle est composée d'une base en résine acrylique teinté rose et les dents en résine de teintes selon le patient [11]

b. Prothèse Amovible Partielle (P.A.P)

Une P.A.P ne remplace que certaines dents. Elle prend appui sur la gencive et sur les dents restantes [10]. On distingue deux types de prothèses amovibles partielles selon les matériaux utilisés :

- Les prothèses Amovibles Partielles Résine (P.A.P.R) : sont constituées d'une plaque en résine acrylique rose recouvrant la gencive. Elles sont fixées sur les dents restantes à l'aide de petits crochets métalliques façonnés [11]
- Les Prothèses amovibles Partielles à Infrastructure Métalliques (P.A.P.I.M) : Sont constituées d'une plaque métallique recouvrant la -gencive. La résistance des alliages métalliques utilisés permet d'obtenir des prothèses moins volumineuses et plus fines que lorsque cette plaque est réalisée en résine [11]

La figure suivante représente les différents types des prothèses amovibles

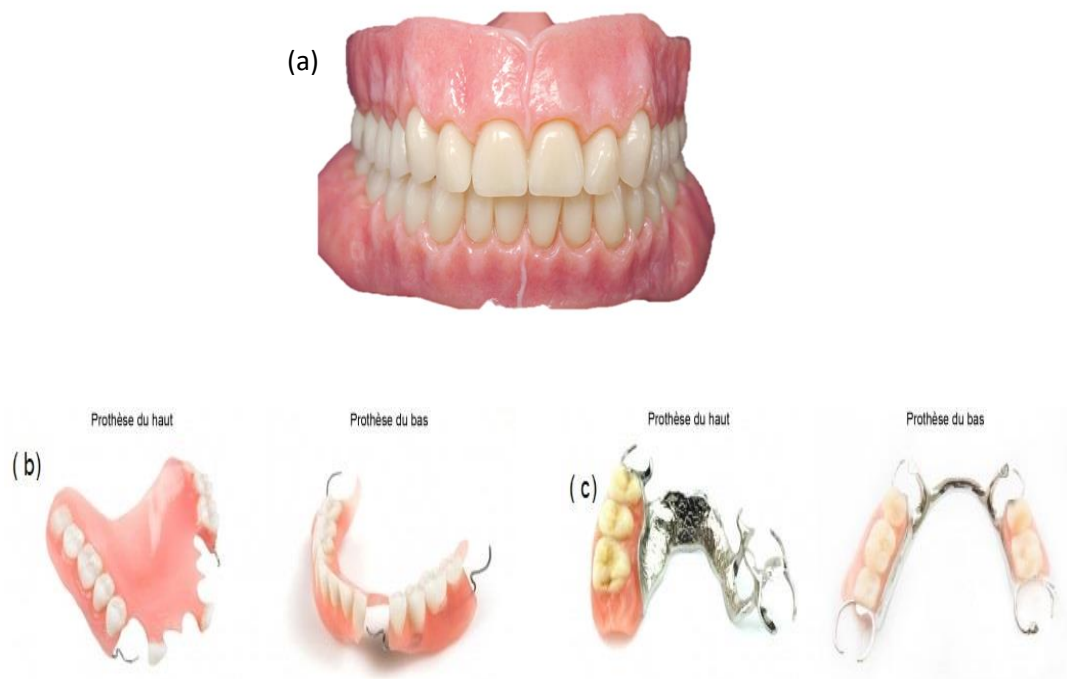


Figure I.3:(a) Prothèse amovible complète pour deux arcades, (b) prothèse amovible partielle résine, (c) prothèse amovible partielle à infrastructure métalliques [12] ,[13].

3.3.2 Les prothèses dentaires fixes (Conjointes)

Les prothèses fixes sont des appareils dentaires destinés à remplacer une ou plusieurs dents manquantes. Contrairement aux prothèses amovibles, les prothèses fixes sont fixées en permanence dans la bouche par diverses méthodes telles que les couronnes, les bridges et les implants.

a. La couronne

Une couronne est une prothèse fixe unitaire utilisée dans le cadre d'une restauration coronaire totale [14]. Les couronnes dentaires sont généralement fabriquées à partir de différents matériaux, notamment le métal, la céramique et la zircone.

Il existe plusieurs types de couronne dentaire comme le montre la figure I.4 :

- **Couronne à recouvrement partielle**

- L'onlay : Il s'agit également d'une pièce prothétique mais qu'elle va reconstruire la pointe et le sommet d'une dent, donc la partie visible, lorsqu'une dent est cassée l'onlay va recouvrir la partie cassée et ainsi réparer la dent [15].
- L'inlay : Pièce prothétique intéressant la partie coronaire de la dent. Elle permet de restaurer de substance dentaire dans la partie interne de la dent et elle ne concerne pas les cuspidés [16].
- L'endocouronne : Pièce prothétique reconstruisant une grande partie du volume coronaire d'une dent dépulpée [15]
- La facette dentaire : Utilisée sur des dents saines qui présentent un aspect inesthétique (dents cassées, jaunes...) les facettes se collent sur la face visible des dents pour leur redonner une belle apparence [17].

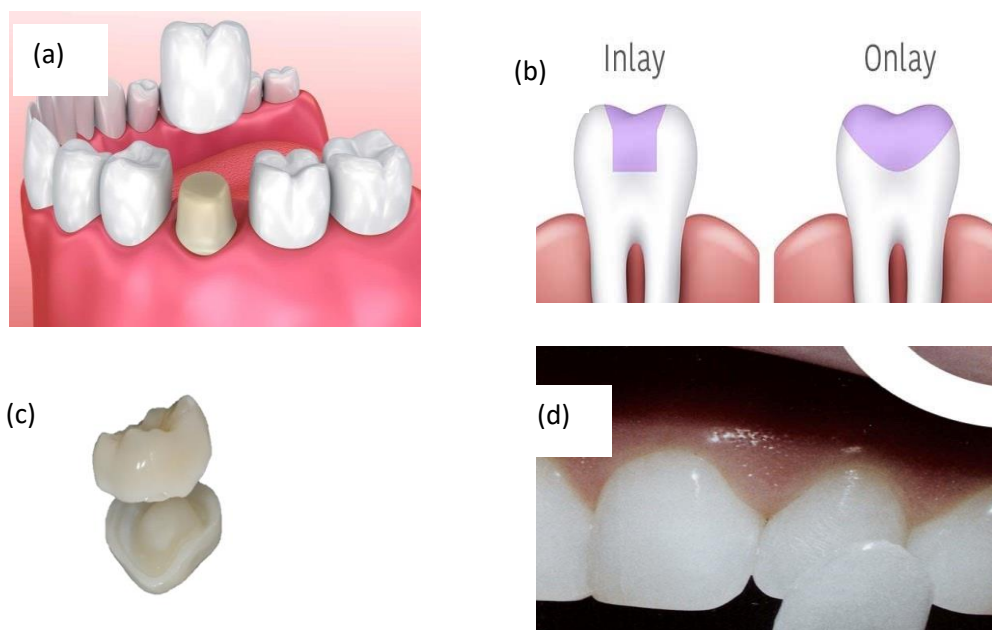


Figure I.4:(a) Couronne dentaire, (b) représente l'inlay et l'onlay, (c) la pièce prothétique endocouronne, (d) la facette dentaire [18] ,[19], [20],[21].

- **Couronne à recouvrement totale** : comme présenté dans la figure 1.5, on trouve :
 - Couronne métallique : est généralement faites de métaux tels que le nickel le chrome, le cobalt, l'or ou d'un alliage de ces métaux. Elle présente plusieurs avantages notamment leur durabilité et leur résistance [22] .
 - Couronne céramo-céramique: C'est une couronne dentaire réalisée entièrement en céramique, ce qui lui donne une transparence incomparable [23]. Comme la dent naturelle.
 - Couronne céramo-métallique : C'est une couronne dentaire composée d'une chape en métal (la platine, l'or, nickel-chrome, titane et cobalt-chrome), entièrement recouverte de céramique [23]. Cette couronne est solide et esthétique.
 - Couronne en résine : Composé d'une résine seulement, plus esthétique mais son principal défaut est son manque de longévité et sa relative fragilité [22] .

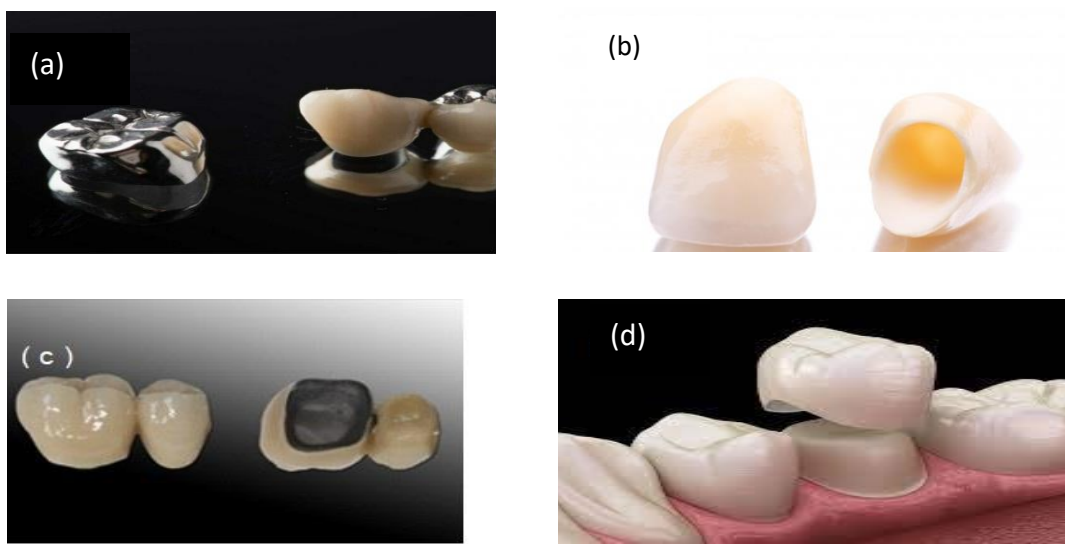


Figure 1.5:(a) la couronne métallique, (b) la couronne céramique, (c) la couronne céramo-métallique, (d) la couronne en résine [23],[24],[25].

b. Ponts ou bridges

Ces bridges définis comme éléments prothétiques fixes remplaçant des dents manquantes en prenant appui sur des dents piliers voisines [26]. Ces appareils peuvent être métalliques, non métalliques ou mixtes [27]. Ce pont peut être fixe ou amovible [26], figure 1.6.



Figure I.6: Bridge [28].

c. Les prothèses dentaires sur implants

Il existe deux types de prothèses sur implant, figure I.7 :

- Les prothèses dentaires fixes sur implants : Ce sont des couronnes dentaires ou des bridges directement vissés ou scellés sur les implants dentaires [9].
- Les prothèses dentaires amovibles sur implants : Ce sont des prothèses dentaires amovibles partielles ou complètes, stabilisées par des implants dentaires [9].

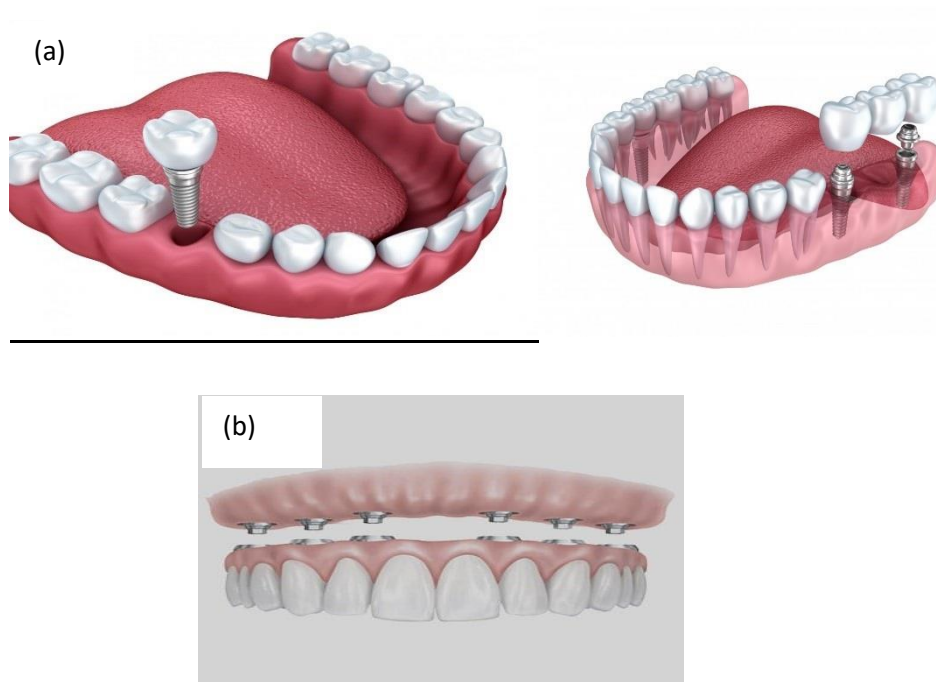


Figure I.7:(a) les prothèses dentaires fixes sur les implants, (b) prothèse dentaire amovible sur les implants [24] ,[29].

4. Les matériaux prothétiques :

Les matériaux prothétiques sont des matériaux utilisés pour remplacer ou restaurer les dents manquantes ou endommagées. Ils sont fabriqués à partir de différents types de matériaux tels que les métaux et leurs alliages, les céramiques, les polymères la

résine et les composites. Chaque matériau a ses propres propriétés physiques qui affectent sa résistance, sa durabilité et son apparence esthétique.

4.1 Les céramiques dentaires

Les matériaux céramiques sont actuellement utilisés dans deux catégories d'applications en dentisterie restauratrice, à savoir les prothèses dentaires fixes-partielles tout en céramique et les composants implantables [30]. Les céramiques dentaires ont récemment suscité beaucoup d'intérêt car elles offrent des avantages réels par rapport aux matériaux métalliques ou polymères généralement utilisés pour les prothèses dentaires, notamment de meilleurs facteurs esthétiques et des propriétés de résistance [31].

4.1.1 Définition des matériaux céramiques

Généralement, les céramiques sont des matériaux inorganiques cristallisés et caractérisés par des liaisons fortes [32].

Précisément, 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) [33]

Ces matériaux sont généralement fragiles [33]. C'est-à-dire ils ont une résistance mécanique relativement faible. Dans le domaine de l'odontologie, les systèmes céramiques utilisés sont souvent composés de verres chargés avec une proportion variable de phases cristalline [34]. La figure 1.8, montre une vue Microphotographie obtenue par le microscope à balayage électronique MEB, montrant les deux phases cristalline et vitreuse d'une céramique.

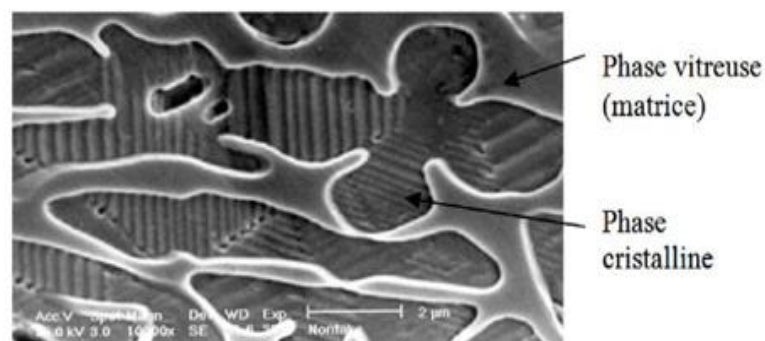


Figure 1.8:Microphotographie en MEB d'une céramique [32]

4.1.2 Classification des céramiques

La classification des céramiques est faite selon deux principaux paramètres : la température de frittage et la composition chimique.

4.1.2.1 Classification traditionnelle (en fonction de la température de fusion)

Traditionnellement, les céramiques étaient classés en fonction des températures frittage [32].

Le frittage : est une technique industrielle pour réaliser des pièces solides et compactes à partir de poudres sans arrivé à la température de fusion de ces matériaux.

Dans le tableau suivant, nous avons représenté la classification traditionnelle des céramiques obtenue dans la littérature.

Tableau I.1:Classification des céramiques suivant leur intervalle de fusion [35].

Type de céramiques	Température de fusion	Indications Cliniques
Céramique haute fusion	1280-1390 °C	Prothèse amovible
Céramique moyenne fusion	1090-1260 °C	Bridges
Céramique basse fusion	870-1065 °C	Céramo-métallique
Céramique très basse fusion	660-780 °C	Céramo-métallique pour émailage du titane surtout

4.1.2.2 Classification selon les constituants chimiques

Dans cette classification, elle regroupe trois grandes familles :

a. Céramiques vitreuses : nous trouvons deux types :

- Céramiques feldspathiques : les céramiques feldspathiques possèdent dans leur structure chimique une majorité de feldspaths. C'est la céramique la plus ancienne, utilisée pour les premiers inlays/onlays et couronnes jacket [36]. ont une résistance mécanique grande [33].
- Vitrocéramiques : ces matériaux sont initialement formés à l'état de verre [33]. Ils présentent des propriétés optiques similaires aux céramiques feldspathiques (à relativiser) avec des propriétés mécaniques supérieures [37].

b. Céramiques infiltrées (alumineuses)

Ces céramiques ont pour composant principal l'alumine (Al_2O_3) [33]. Ici la matrice est composée à la fois de 80 à 85% de charge cristalline (Principalement des particules d'alumine de $3\mu m$) et de 20% de verre infiltré [38].

c. Céramiques polycristallines

Les céramiques polycristallines, comme leur nom l'indique, sont composées de plusieurs cristaux, elles ne contiennent pas de verre. Les atomes qui les composent sont disposés d'une manière ordonnée dans des réseaux cristallins. Ces céramiques sont généralement beaucoup plus résistantes et solides que les céramiques à base de verre en raison de leur structure cristalline [39]. Elles sont composées uniquement des cristaux d'alumine ou de zircon [40]

4.1.3 Les propriétés des céramiques

4.1.3.1 Les propriétés mécaniques

Le caractère mécanique d'un matériau fait référence à sa réaction face des forces telles que la traction, la compression, le cisaillement, la flexion ou le choc. Ce phénomène est dû aux forces de liaisons entre les atomes qui forment le matériau.

Quelques propriétés mécaniques des céramiques dentaires sont représentées dans le tableau I.3.

Tableau I.2:Principales propriétés mécaniques des matériaux céramiques dentaires de qualité biomédicale les plus courants [41]

Matériau	Principales caractéristiques
Céramiques à base de zircon ZrO_2	<ul style="list-style-type: none"> - Module d'élasticité : 100-250 GPa - Résistance à la flexion : 177-1000 MPa - Dureté : 5-15 GPa - Résistance à la traction : 115-711 MPa
Céramiques à base d'alumine Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> - Module d'élasticité : 380 GPa - Résistance à la flexion : 500 MPa - Dureté : 22 GPa - Résistance à la traction : 267 MPa
Céramiques à base de leucite	<ul style="list-style-type: none"> - Module d'élasticité : 65-67 GPa - Résistance à la flexion : 55-134 MPa - Dureté : 5,3-7,9 GPa
Vitro-céramique	<ul style="list-style-type: none"> - Module d'élasticité : 90-100 GPa - Résistance à la flexion : 250-365 MPa

4.1.3.2 Les propriétés physiques

Les propriétés physiques sont des caractéristiques des matériaux qui peuvent être mesurées sans modifier leur composition chimique.

Les céramiques dentaires sont des matériaux diélectriques, de conductivité thermique varie entre 2 et 30 (W/K/m), ce qui indique leur capacité à conduire la chaleur [42].

En ce qui concerne la transparence optique, les céramiques dentaires peuvent présenter une gamme allant de l'opacité vers la translucidité, cela signifie que certains types de céramiques peuvent permettre le passage partiel de la lumière [43].

Dans notre travail, nous nous intéressant spécifiquement à la céramique polycristalline composée de zircon (ZrO_2)

5. La zircone (dioxyde de zirconium ZrO_2)

Depuis son introduction en tant que matériau dentaire, la zircone a suscité un intérêt parmi les dentistes et les patients. Cela est dû à sa combinaison unique de résistance élevée et de biocompatibilité, ce qui en fait un matériau compétitif pour divers dispositifs biomédicaux. Parmi ces dispositifs, on compte les prothèses articulaires de la hanche et du genou, ainsi que les restaurations dentaires qui doivent résister à des charges et des contraintes importantes [44].

5.1 Définition

Le terme Zircone (ZrO_2) vient de l'arabe Zargon (doré), qui provient de deux mots persans : Zar (or) et Gun (couleur) [45], et a été découverte en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klapoth .

La zircone (ZrO_2) est un matériau céramique qui présente des propriétés mécaniques adaptées à la fabrication de dispositifs médicaux. Ses propriétés mécaniques sont très similaires à celles des métaux, ce qui en fait un matériau attrayant pour les applications biomédicales et sa couleur est similaire à celle des dents [46].

La combinaison entre la couleur naturelle et les propriétés mécaniques de zircone lui en fait un matériau populaire pour les prothèses dentaires. La figure I.9 représente un échantillon de la poudre de zircone.



Figure I.9: La poudre de Zircone ZrO_2 [47].

5.2 Les propriétés de zircon

5.2.1 Les propriétés physiques

5.2.1.1 Les propriétés structurales

La zircon peut se cristalliser en trois structures cristallines différentes en fonction de la température. Ces différentes phases sont : monoclinique, tétragonale et cubique

La zircon pure est un monoclinique (m) à température et pression ambiantes, avec l'augmentation de la température, le matériau passe de la phase monoclinique vers la phase tétragonale (t), environ à 1170°C, puis en une structure cubique (c) de type fluorite à partir de 2370°C avec une fusion à 2716°C [48].

Il est à noter, que la transition entre ces phases est réversible. En plus, chaque phase est caractérisée par ses propres propriétés mécaniques, conductivité thermique et électrique etc.

Dans la figure I.10, nous avons schématisé la transition, en fonction de la température, entre les différentes phases cristallines

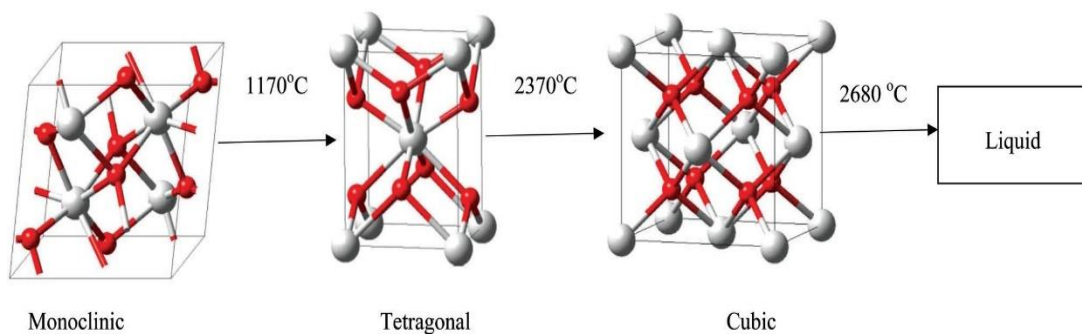


Figure I.10: Changement de la phase cristallographique en fonction de l'augmentation de la température [49].

Comme nous l'avons déjà mentionné, lors de son refroidissement, le phénomène s'inverse : de la phase quadratique ou tétragonale, en descendant sous 950°C elle retrouve sa phase monoclinique et perd ses propriétés mécaniques recherchées [50].

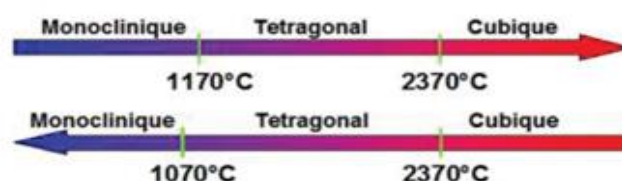


Figure I.11: Transformations allotropiques des cristaux d'oxyde de zirconium au cours de changements de températures [38].

– La phase monoclinique : la structure monoclinique avec un groupe d'espace ($P2_1/c$) composés de trois liaisons O1-Zr et de quatre O2-Zr, soit un total de sept ions oxygène entourant le zirconium [51] Sous cette forme, la zircone ne présente pas de propriétés mécaniques intéressantes.

Dans les tableaux I.4 et I.5, nous avons regroupé les paramètres du réseau cristallin et les coordonnées de la phase monoclinique, respectivement.

Tableau I.3:les paramètres de la maille monoclinique [52]

Les paramètres	Les valeurs
a	5.158 Å
b	5230 Å
c	5.340 Å
α	90°
β	99.56°
γ	90°

Tableau I.4:les coordonnées des atomes de la structure monoclinique [52]

	Numéro atomique	X	Y	Z
Zr	40	0.2728	0.0337	0.2088
O1	8	0.0733	0.3133	0.3046
O2		0.4619	0.7882	0.4362

– La phase tétragonale (quadratique) : la phase quadratique avec un groupe d'espace ($P4_2/nmc$) [53]. Cette phase est caractérisée par des propriétés mécaniques plus importantes par rapport à la phase monoclinique.

Les paramètres de maille et les coordonnées de la base atomique sont regroupés, respectivement, dans les tableaux I.6 et I.7.

Tableau I.5:les paramètres de la maille tétragonal [54]

Les paramètres	Les valeurs
a	3.558 Å
b	3.558 Å
c	5.258 Å
α	90°
β	90°
γ	90°

Tableau 1.6:les coordonnées des atomes de la structure tétragonale [54]

	X	Y	Z
Zr	0.00	0.00	0.00
O1	0.0	-0.5	0.174
O2	0.5	0.0	0.326

– La phase cubique : la zircone cubique avec un groupe d'espace Fm-3m, a une structure similaire de la fluorine (CaF₂) [51]. Dans cette structure, chaque ion Zr est entouré de huit ions O chaque ion Zr est entouré de 8 ions O [55].

Les paramètres de maille et les coordonnées de cette structure sont regroupés dans les tableaux I.8 et I.9, respectivement.

Tableau I.7;les paramètres de la maille cubique[52]

Les paramètres	Les valeurs
a	5.092 Å
b	5.092 Å
c	5.092 Å
α	90°
β	90°
γ	90°

Tableau I.8:les coordonnées des atomes de la structure cubique [52]

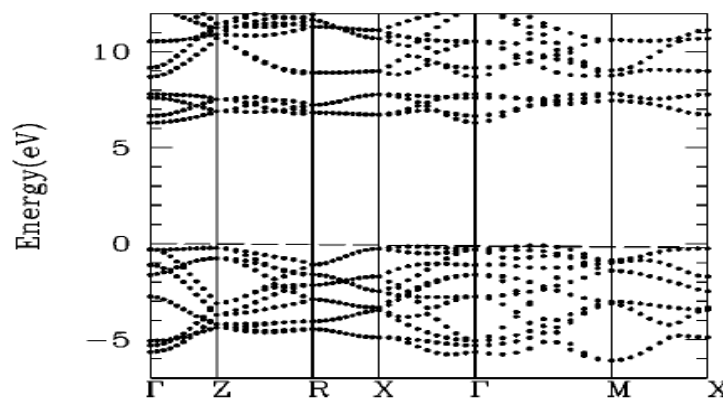
	X	Y	Z
Zr	0	0	0
O	0.25	0.25	0.25

5.2.1.2 Les propriétés électroniques

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la phase tétragonale, qui a fait l'objet de notre étude, car cette phase est la plus utilisée pour la fabrication des prothèses dentaires.

La phase cristalline tétragonale de la zircone, t- ZrO₂, est isolante a une large bande interdite directe avec $E_g = 6.40$ eV [56].

La figure I.12 représente la structure des bandes d'énergie du zircone Tétragonale, le diagramme des bandes d'énergie montre que c'est un matériau à gap direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés en point Γ .

**Figure 1.12:** la structure de bande d'énergie de t-ZrO₂ [56]

5.2.1.3 Les propriétés mécaniques

– Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques sont d'une grande importance lorsqu'il s'agit de mesurer la résistance des matériaux et de comprendre leurs comportements lorsqu'ils sont soumis à des contraintes. Par définition, les propriétés élastiques décrivent la réponse d'un matériau à une contrainte. Plusieurs propriétés élastiques peuvent être mesurées,

le plus importants est : le module de Young qui mesure la rigidité d'un matériau et sa capacité à résister à la déformation.

Le tableau suivant représente, les valeurs du module de compressibilité (B) module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient du poisson ν (GPa).

Tableau 1.9: le module de compression B module de Young (E), le module de cisaillement (G) pour t-ZrO₂ [57] [58]

	B (GPa)	G (GPa)	ν (GPa)	E (GPa)
t-ZrO ₂	182	88	0.30	211.96

6. Les types de zircone utilisés en dentisterie

Il existe de nombreux types de zircone, seuls trois types sont utilisés en dentisterie. Le premier est constitué de polycristaux de zircone tétragonal dopée à l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ (3Y-TZP), le deuxième est zircone partiellement stabilisé par cations de magnésium (Mg-PSZ). et enfin la zircone-toughened [45].

Parmi ces 3 types nous nous intéressons par le premier type 3Y-TZP (Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal)

7. La stabilisation de la phase tétragonale de zircone utilisant Y₂O₃

Depuis plus d'une décennie, le polycristal de zircone tétragonale partiellement stabilisée à l'yttrium (Y-TZP) est utilisé comme matériau de restauration dentaire [59].

Comme nous avons dit avant, pendant le refroidissement après le frittage, la phase tétragonale de cette céramique se transforme en phase monoclinique à une température inférieure à 1070 ° C. Cette transition de phase cristalline s'accompagne d'une expansion de 3 à 4%, ce qui crée d'importantes contraintes internes susceptibles de provoquer la fracture du matériau [60].

Afin de remédier à ce problème, les industriels ont cherché à stabiliser la structure des céramiques à base de ZrO₂, que ce soit en phase tétragonale ou en phase cubique.

La zircone de qualité biomédicale contient généralement 3mol% d'yttria (Y₂O₃) comme stabilisateur (3Y-TZP) [61].

7.1 Les propriétés de 3Y-TPZ

7.1.1 Les propriétés physiques

7.1.1.1 Les propriétés structurales

- L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) : est un matériau cubique centré avec groupe d'espace $Ia\bar{3}$, constituée de 80 atomes, son point de fusion est de 2710 K et la phase change vers l'hexagonale à 2640k [62].

La phase la plus utilisé est cubique car, est également la phase la plus stable thermodynamiquement [63]

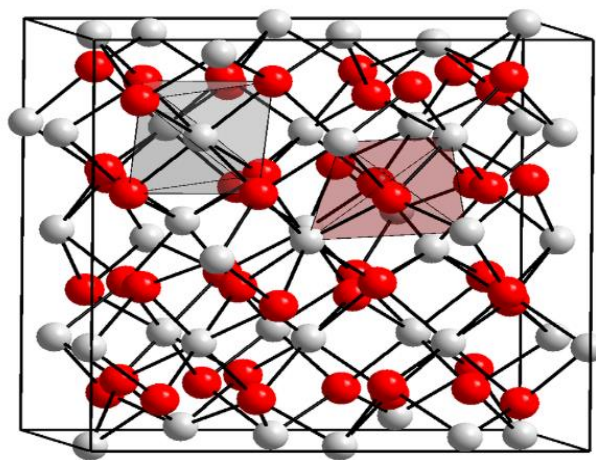


Figure I.13: Structure cubique de L'oxyde d'yttrium [64]

Les tableaux suivants représentent les paramètres de maille et les coordonnées des atomes d' Y_2O_3 .

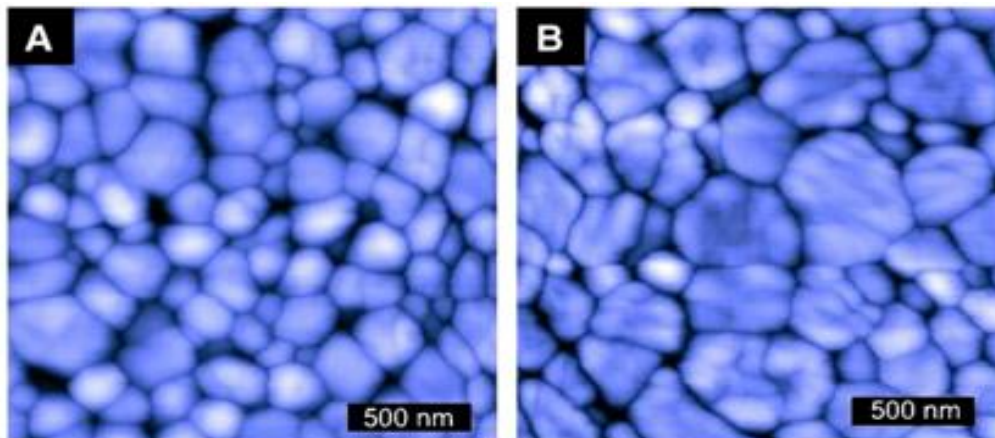
Tableau I.10 : les paramètres de la maille d' Y_2O_3 [65]

Les paramètres	Les valeurs
a	10.603 Å
b	10.603 Å
c	10.603 Å
α	90°
β	90°
γ	90°

Tableau I.11: les coordonnées des atomes de la structure cubique d' Y_2O_3 [65]

	X	Y	Z
O	0.0974	0.3593	0.1324
Y1	0.0	0.0	0.0
Y2	0.28275	0.0	1/4

– Zircone dopée 3% d' Y_2O_3 (3Y-TPZ) : les images obtenues de la, montrent que la microstructure des céramiques 3Y-TZP destinées aux applications dentaires se compose de petits grains tétraonaux avec des tailles de l'ordre de centaines de nanomètres [61]. Les résultats obtenus dans la figure suivante change en fonction de la température [43].

**Figure I.14:** Micrographies à force atomique du 3Y-TZP fritté à 1300 °C (A) et à 1450 °C (B) [61].**Tableau I.12:** les paramètres de la maille de 3Y-TPZ [66]

Les paramètres	Les valeurs
a	5.607 Å
b	5.607 Å
c	5.172 Å
α	90°
β	90°
γ	90°

7.1.1.2 Les propriétés mécaniques

– Les propriétés élastiques

Dans le tableau I.14, nous avons présenté les résultats expérimentaux de module de compression (B), de module de Young (E) et le module de cisaillement (G) de phase stabilisée de la zircone en Y_2O_3 (3Y-TPZ).

Tableau I.13: le module de compression B module de Young (E), le module de cisaillement (G) pour 3Y-TPZ [67].

	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)
3Y-TPZ	200	81	215

Il est clair quand nous comparons, ces résultats aux résultats du tableau I.10, de la structure tétragonale non stabilisée à Y_2O_3 , que la phase stabilisée présente des propriétés mécaniques plus performantes.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de modules de Young de 3Y-TPZ, des autres matériaux et des tissus naturels.

Tableau I.14: Valeurs des modules élastiques traduisant le degré de rigidité de différents matériaux et tissus [68].

	3Y-TPZ	Alumine	Titane	Résine	Email	Dentine
Rigidité (GPa)	200-220	400	120	2.3-18.1	84	18

8. Conclusion

D'après cette synthèse bibliographique, sur les prothèses dentaires et les matériaux prothétiques surtout la zircone, nous constatons que le choix du matériau et du système de restauration repose sur la réponse à une série de questions concernant les propriétés mécaniques et les propriétés physiques. La zircone a des points forts par rapport aux autres matériaux, c'est pour cette raison, nous avons choisis ce matériau pour réaliser ce modeste travail

Chapitre II

Méthodologie

1. Introduction

Le calcul ab initio consiste à résoudre les équations des mécaniques quantiques (L'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$), dans les matériaux réels. Connaissant la composition atomique d'un cristal ou d'une molécule [69], il serait possible d'en prédire toutes les propriétés physiques, mécaniques..., utilisant des codes de calcul existents pour réaliser ce type d'études, à titre d'exemple : Crystal, Wien2k, VASP,...etc

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes théoriques de Hartree-Fock, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie d'élasticité adoptées dans la réalisation de notre étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de Zircon non dopé et dopé (Y_2O_3), utilisant le programme de calcul "CRYSTAL" basé sur les méthodes SCF-LCAO-HF (DFT).

2. L'équation de Schrödinger d'un système périodique

L'équation de Schrödinger d'un système périodique s'écrit sous la forme :

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (II.1)$$

Avec :

H: L'opérateur hamiltonien du système en unité atomiques (u.a)

$$H = T_e + T_N + V_{e,N} + V_{e,e} + V_{N,N} \quad (II.2)$$

Et :

T_N : terme d'énergie cinétique des noyaux.

T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : terme d'interaction électron-électron.

V_{e-N} : terme d'interaction électron-noyau.

V_{N-N} : terme d'interaction noyau-noyau.

Donc l'Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_A \sum_I \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (II.3)$$

$\Psi_n(r_i, r_j)$: La fonction d'onde associée au niveau E_n , avec n un nombre entier qui introduit la quantification de l'énergie du système.

E_n : L'énergie du système

3. L'approximation de Hartree-Fock Périodique

En 1927, Douglas Hartree a développé une première approche théorique permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produit de fonctions d'ondes mono-électroniques [70]

Par conséquent, la fonction d'onde totale est réécrite comme suit :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1) \times \varphi_2(2) \dots \dots \varphi_n(n) = \prod_n \varphi_n(n) \quad (\text{II.4})$$

Les fonctions d'ondes φ sont les fonctions d'ondes mono-électroniques, exprimés à l'aide des coordonnées sphériques :

$$\varphi_n(n) = R_{nl}(r) \times Y_l^m(\vartheta_i, \gamma_i) \quad (\text{II.5})$$

$R_{nl}(r)$ et $Y_l^m(\vartheta_i, \gamma_i)$ Représentent, respectivement, la partie radiale et la partie angulaire de la fonction d'onde

C'est alors l'approche du champ auto-cohérent (SCF) qui a été conçue. En suggérant la décomposition de la fonction d'onde en un produit de fonctions mono-électroniques.

En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [71]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, suivant : "Dans un atome, il n'existe jamais deux (ou plusieurs) électrons caractérisés par la même base des quatre nombres quantiques n, l, m_l et m_s "

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (\text{II.6})$$

3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Partons du fait que la masse du noyau est 1836 fois supérieur à la masse de l'électron, on peut considérer que le mouvement du noyau est négligeable devant le mouvement de l'électron, de ce fait, on peut négliger dans l'expression de l'hamiltonien le terme énergie cinétique des noyaux.... L'approximation de Born-Oppenheimer [72] permet une séparation des coordonnées nucléaires et électroniques. On peut donc supposer que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace ceci signifie que le terme énergie d'interaction noyau-noyau, qui dépend des coordonnées nucléaires, est constant. On peut dire donc que seuls les termes dépendant des coordonnées des électrons varient.

Donc on peut exprimer la fonction d'onde totale comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \Psi_N(\vec{R}_A) \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (\text{II.7})$$

Avec

$\Psi_N(\vec{R}_A)$ et $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$: Les fonctions d'ondes de N noyaux et de n électrons, respectivement.

Par conséquent l'équation de Schrödinger s'écrit sous forme deux équations :

$$- \text{L'équation nucléaire : } \mathbf{H}_N \Psi_N(\vec{R}_A) = \mathbf{E}_N \Psi_N(\vec{R}_A) \quad (\text{II.8})$$

$$- \text{L'équation électronique : } \mathbf{H}_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \mathbf{E}_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (\text{II.9})$$

L'étude des propriétés électroniques qui nous intéressent dans le présent travail consiste à résoudre l'équation électronique (2.8)

Dans l'équation (2.8), H_e est l'hamiltonien électronique d'une cellule élémentaire primitive, similaire à celui d'une molécule :

$$\mathbf{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_I \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.10})$$

La fonction d'onde $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques. De plus pour la prise en compte de l'antisymétrie, ces fonctions sont écrites sous forme de déterminant de Slater [73].

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{1}) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{i}) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{i}) \end{bmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

i : désigne les coordonnées de spin et d'espace d'un électron (i) de la molécule ou de la cellule élémentaire primitive

$\varphi_n(\mathbf{i})$: Les fonctions mono-électroniques du déterminant de Slater représentent les fonctions d'orbital moléculaires (OM) dans un système moléculaire, et les fonctions d'orbital cristallin (OC) dans le cas de solide cristallin.

3.2 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est utilisé pour un système cristallin infini avec un potentiel cristallin radial pour valider l'exigence de périodicité de l'approche de la cellule de Wigner-Seitz comme suit : $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ [74], où \mathbf{R} est le vecteur de réseau direct.

$$\Psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.12})$$

Avec

$$U_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.13})$$

\vec{k} : Vecteur d'onde

\vec{r} : Indice de bande

\vec{R} : Vecteur du réseau direct

$\Psi_i(\vec{r})$: Fonction d'onde

(\vec{r}) : Est une fonction périodique suivant le réseau cristallin

\vec{G} : Vecteur du réseau réciproque : $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi m$ (m : un entier).

Les fonctions orbitales cristallines $\Psi_{oc}(\vec{r})$ sont déterminées dans la base des fonctions d'orbitale atomique χ_{μ} (LCAO) par [75]:

$$\Psi_{oc}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m a_{i\mu} \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{S}_{\mu} - \vec{g}) \quad (\text{II.14})$$

Tel que

$a_{i\mu}$: Coefficients de développement de LCAO.

\vec{r} : Vecteur position d'électron i par rapport au centre de la molécule.

\vec{S}_{μ} : Vecteur position de l'atome A de la cellule primitive p du vecteur position g .

\vec{g} : $\vec{g} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, Vecteur de translation dans le réseau direct.

Le schéma de la figure 2.1, représente le principe de base pour la périodicité du réseau cristallin

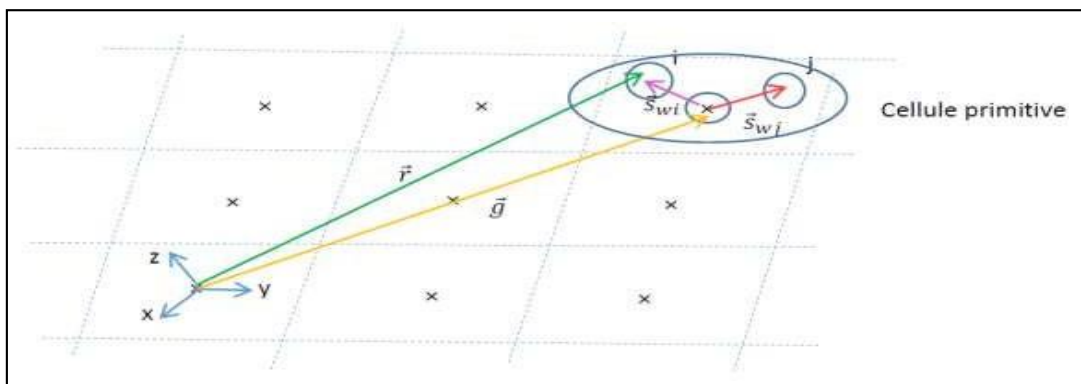


Figure II.15: Schéma représentatif du principe de la symétrie translatrice et du théorème de Bloch

L'équation séculaire de Hartree dans le réseau réciproque est donnée par :

$$\mathbf{F}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{K}) \quad (\text{II.15})$$

Avec

$\mathbf{F}(\mathbf{K})$: Matrice de Fock dont les éléments sont donnés par

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{F}_{\mu\nu}(\mathbf{g}) e^{i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{g}} \quad (\text{II.16})$$

Tel que

$\mathbf{F}_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ et $\mathbf{F}_{\mu\nu}(\mathbf{g})$: les éléments de la matrice de Fock dans RR et RD respectivement

$\mathbf{S}(\mathbf{K})$: la matrice de recouvrement entre les orbitales atomiques

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{S}_{\mu\nu}(\mathbf{g}) e^{i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{g}} \quad (\text{II.17})$$

Tel que

$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ et $\mathbf{S}_{\mu\nu}(\mathbf{g})$: les éléments de la matrice de recouvrement entre les OA dans RR et RD respectivement

$\mathbf{A}(\mathbf{K})$: Matrice des éléments de développement des OC dans la base des fonctions de Bloch

$\mathbf{E}(\mathbf{K})$: Matrice d'énergie diagonale

$\vec{\mathbf{k}} : \vec{\mathbf{k}} = m_1 \vec{\mathbf{a}}_1^* + m_2 \vec{\mathbf{a}}_2^* + m_3 \vec{\mathbf{a}}_3^*$ représente le vecteur de RR

Donc les fonctions d'onde d'orbitales cristallines (OC) sont données par l'expression suivante

$$\Psi_{\text{OC}}(\vec{\mathbf{k}}, \vec{\mathbf{r}}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{a}_{i\mu}(\vec{\mathbf{k}}) \chi_{\mu}(\vec{\mathbf{r}} - \mathbf{S}_{\mu} - \vec{\mathbf{g}}) e^{(i \cdot \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{g}})} \quad (\text{II.18})$$

Les éléments de la matrice densité calculés dans le réseau direct sont exprimés par :

$$\mathbf{P}_{\lambda\delta}(\vec{\mathbf{g}}) = \frac{2}{V_{\text{ZB}}} \sum_{i=1}^m \int \mathbf{a}_{\mu j}^*(\vec{\mathbf{k}}) \mathbf{a}_{\nu i}(\vec{\mathbf{k}}) \Theta(E_{\text{F}} - \varepsilon_j(\vec{\mathbf{k}})) e^{-(i \cdot \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{g}})} d\vec{\mathbf{k}} \quad (\text{II.19})$$

Avec

$\lambda\delta$: Indices désignant les (OA) dans la cellule élémentaire primitive

E_{F} : Énergie de fermi

ε_j : Énergie de $j^{\text{ème}}$ bande d'énergie

V_{ZB} : Volume de la zone de Brillouin

$\Theta(E_F - \varepsilon_j(\vec{k}))$: la fonction de Heaviside définie par :

$$\Theta(E_F - \varepsilon_j(\vec{k})) = 1 \quad \text{Si} \quad \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_F$$

et

$$\Theta(E_F - \varepsilon_j(\vec{k})) = 0 \quad \text{Si} \quad \varepsilon_j(\vec{k}) > E_F$$

4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.[76]

La DFT est fondé sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927 qui s'est basé sur le résultat de la théorie cinétiques des gaz, qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électroniques en appliquant localement des relations appropriés à un système électronique homogène.[77] Dirac [78] a introduit le terme d'échange de Hartree mais n'a pas pu trouver une manière pour introduire la corrélation électronique ajouté par la suite par Wigner.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [79], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ associé à un principe variationnel, ce qui permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

4.1 Théorème de Hohenberg-Kohn (HK)

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent au théorème qui constituent les bases de DFT [79]

Théorème 01 : << toute propriétés physiques d'un système à n électron soumis à l'effet du potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ >>. Ainsi pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}} \quad (\text{II.21})$$

Avec

$\mathbf{T}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$: représente le terme d'énergie cinétique

$$\mathbf{T}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \int -\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{\mathbf{r}}) \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}} \quad (\text{II.22})$$

$\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$: L'énergie potentielle composée de deux termes, le premier est l'interaction coulombienne $\mathbf{J}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ et le deuxième terme est l'énergie d'échange et de corrélation $\mathbf{K}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$

$$\mathbf{J}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{\mathbf{r}}_1) \rho(\vec{\mathbf{r}}_2) \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}}_1 \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}}_2 \quad (\text{II.23})$$

$$\mathbf{K}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) \rho(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}}_1 \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}}_2 \quad (\text{II.24})$$

$\mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$: L'interaction entre la densité de charge $\rho(\vec{\mathbf{r}})$ et l'ensemble des noyaux atomiques \mathbf{N} :

$$\mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{V}_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}) \overline{\mathbf{d}\mathbf{r}} \quad (\text{II.25})$$

$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, elle prend en considération tous les effets inter électroniques

$$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \mathbf{T}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{V}_{e-e}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{II.26})$$

Théorème 02 : << Ce théorème montre que l'énergie totale du système correspond à la densité précise de l'état fondamental doit vérifier la condition suivante >>[80]

$$\mathbf{E}_0 \leq \mathbf{E}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{II.27})$$

4.2 Equations de Kohn et Sham (KS)

En 1965 , Kohn et Sham[81], ont proposé d'appliquer le principe variationnel pour calculer l'énergie exacte à l'état fondamental. Kohn et Sham ont ajouté un système fictif (non interagissant) de n électron à un système non fictif (interagissant) à condition que la densité de charge totale reste homogène $\rho(\mathbf{r})$, ce système se déplace sous l'effet d'un potentiel effectif \mathbf{V}_{eff} à condition que la densité de charge totale reste $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho_0 = \rho_{\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^{2n} |\Psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{1})|^2 \quad (\text{II.28})$$

Avec

ρ_r : La densité électronique d'un système de référence fictive d'électrons non interactifs

ρ_0 : La densité électronique d'un système réel à l'état fondamental

Ψ_i^{KS} : La fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamentale de ce système

Cela introduit à exprimer les équations de Kohn-Sham comme suit :

$$\mathbf{h}^{KS}\Psi_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS}\Psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (\text{II.29})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{r_{12}} + v_{XC}(\mathbf{1}) \right] \Psi_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS}\Psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (\text{II.30})$$

Tel que

ε_i^{KS} : Les niveaux d'énergies de Kohn-Sham

$v_{XC}(\mathbf{1})$: Le potentiel d'échange et corrélation qui est une dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$

$$\mathbf{v}_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.31})$$

L'énergie totale de la théorie de la DFT est donnée par :

$$\mathbf{E}_{DFT} = \mathbf{T}_{KS}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{J}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.32})$$

Avec

$\mathbf{T}_{KS}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique d'électrons sans interactions

$$\mathbf{T}_{KS}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \Phi_i \rangle \quad (\text{II.33})$$

$\mathbf{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Le terme d'échange et corrélation, on définit ce terme par :

$$\mathbf{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{[\mathbf{T}[\rho(\vec{r})] - \mathbf{T}_{KS}[\rho(\vec{r})]}_{01} - \underbrace{[\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] - \mathbf{J}[\rho(\vec{r})]}_{02} \quad (\text{II.34})$$

01 : partie corrélation

02 : partie d'échange

Etant donné que ce potentiel d'échange-corrélation ne présente pas d'expression exacte. Plusieurs approximations sont été proposés afin de résoudre les équations

KS, telles que : L'Approximation de Densité Locale (LDA), L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA), la fonctionnelle hybride (B3LYP)

4.3 L'Approximation de la Densité Locale LDA

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [82] qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \overrightarrow{d\mathbf{r}} \quad (\text{II.35})$$

D'où

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions (énergie d'échange ϵ_x et énergie de corrélation ϵ_c tel que :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.36})$$

Avec

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{II.37})$$

4.4 L'Approximation de Gradient Généralisé GGA

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [83]

Donc l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) |\nabla\rho(\vec{r})|] \overrightarrow{d\mathbf{r}} \quad (\text{II.38})$$

Nous nous intéressons à l'approximation utilisée dans notre travail, c'est la fonctionnelle hybride B3LYP.

4.5 La fonctionnelle hybride B3LYP

La B3LYP [84] (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est actuellement la fonctionnelle la plus utilisée en théorie DFT. Le terme "hybride" signifie que cette approche utilise la combinaison linéaire entre l'énergie d'échange exacte du Hartree-Fock et l'énergie d'échange-corrélation du DFT.

Axel Becke a proposé le B3LYP en 1993, a introduit que le changement d'une partie de l'énergie d'échange Hartree-Fock (HF) exacte, on va voir une amélioration remarquable dans la précision des résultats de DFT, donc une partie d'échange est basée sur la méthode de Hartree-Fock dépendante des orbitales tandis que la corrélation est basée sur la correction de Lee-Yang-Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A)(E_x^{LDA} + BE_x^{Becke}) + AE_x^{HF} + (1 - C)E_c^{VWN} + CE_c^{LYP} \quad (II.39)$$

Où :

E_x^{LDA} : La fonctionnelle de la densité locale

E_x^{Becke} : La correction de gradient de Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'échange local

E_x^{HF} : L'énergie exacte d'échange d'HF non local

E_c^{VWN} : La fonctionnelle de Vosko, Wilk et Nusair

E_c^{LYP} : La correction de gradient Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'énergie de corrélation

A : Pourcentage d'échange de Fock (A=0.20)

B : Poids de la partie non locale de l'échange (B=0.9)

C : Poids de la corrélation non locale (C=0.81)

5. Les bases d'orbitales atomiques (OA)

Le choix de la fonction d'orbitales atomique est une étape très importante à cause de son impact sur le temps de calcul et les résultats obtenus. Les BSs sont les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger, il existe plusieurs types de BSs mais nous nous intéressons par les bases ECP car les autres bases vont prendre un large temps pour le calcul.

Les bases ECP << Effective Core pseudo-potentials>>

L'idée de pseudo-potentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un potentiel effectif appelé couramment pseudo-potentiel peu profond agissant seulement sur les électrons de valence. Le programme CRYSTAL17 possède une bibliothèque riche des bases d'OA. Parmi ces bases on trouve les bases ECP à titre d'exemple :

- Les bases de Hay and Wadt à large cœur ou à petit cœur
- Les bases de Durand and Barthelat
- Les bases de Stuttgart-Dresden.....

Le pseudo-potentiel est représenté par l'expression suivante :

$$W_{Ps} = C + W_0 + SL \quad (II.40)$$

Avec :

C : Le terme coulombienne

$$C = -\frac{Z_N}{r} \quad (II.41)$$

Z_N : La charge nucléaire effective

W_0 : Le terme local

$$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{n_k} C_k e^{-\alpha_k r^2} \quad (II.42)$$

SL : Le terme semi-local

$$SL = \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^M r^{n_{kl}} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2} \right] P_l \quad (II.43)$$

P_l : L'opérateur de projection liée au nombre quantique angulaire (L)

M, n_k , α_k , C_k , n_{kl} , C_{kl} : paramètres de pseudo-potentiel

6. L'analyse de population de Mulliken

L'analyse de Mulliken (1955) représente une étude quantitative des résultats obtenus après une optimisation de système. Cette étude permet d'estimer les charges totales entre les atomes et les charges de recouvrement entre les OA ainsi que les informations sur la nature de la liaison entre les atomes du système [85].

La densité totale des électrons $\rho(\mathbf{r})$ est définie dans une base d'OA :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \quad (\text{II.44})$$

$P_{\mu\nu}$: Les éléments de la matrice densité

Le nombre totale des électrons pour un orbitale atomique χ_{μ} :

$$\mathbf{n} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{dr} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \int \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \mathbf{dr} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (\text{II.45})$$

$S_{\mu\nu}$: Les éléments de la matrice de recouvrement

$$\mathbf{n} = \sum_{\mu}^N Q_{\mu\mu} + \sum_{\mu < \nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (\text{II.46})$$

$Q_{\mu\mu}$: Population nette attribuée à une fonction d'orbitale atomique $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$

$Q_{\mu\nu}$: Populations nettes attribuées à deux fonctions d'orbitales atomiques $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ et $\chi_{\nu}(\mathbf{r})$.

7. La théorie d'élasticité

L'application des contraintes sur un matériau solide peuvent provoquer des déformations réversibles c'est-à-dire le matériau peut prendre leur dimension et leur forme lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimés, ce phénomène appelé la théorie d'élasticité [86].

Lorsque nous exerçons une contrainte σ sur le matériau, dans la région proche de la position d'équilibre des atomes va induit une déformation ϵ , donc nous pouvons considérer l'énergie de matériau comme une fonction quadratique

$$\mathbf{E}(\mathbf{V}, \epsilon) = \mathbf{E}(\mathbf{V}_0) + \mathbf{V} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \frac{\mathbf{V}}{2} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha} \epsilon_{\beta} + \dots \quad (\text{II.47})$$

Avec

(V_0) : est le volume d'équilibre

$E(V_0)$: L'énergie de la configuration d'équilibre.

$E(V_0) + V \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = 0$: Si la structure cristalline est supposée sans contrainte mais dans notre cas est différente de 0.

$C_{\alpha\beta}$: Les constantes élastiques sont les dérivées secondes de l'énergie par rapport à la composante de contraintes

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma_{\alpha} \partial \sigma_{\beta}} \quad (\text{II.48})$$

V : étant le volume de la maille élémentaire

7.1 La loi de Hooke

la loi de Hooke [87] a été généralisée par Cauchy qui propose d'exprimer chaque composante du tenseur de contraintes (σ_{ij}) comme une fonction des composantes des tenseurs de déformation (ε_{ij}).

La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme [88]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \quad (\text{II.49})$$

Avec

C_{ijkl} : Le tenseur d'élasticité (ou tenseur de rigidités)

Il est possible d'inverser la loi de Hooke afin d'exprimer les déformations en fonction des contraintes

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{ij} \quad (\text{II.50})$$

Avec

S_{ijkl} : Les constantes de flexibilité forment un tenseur de rang 4.

7.1.1 Le tenseur des déformations

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [89]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet.[90].

Le tenseur de déformation est symétrique et t écrit comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Avec l'indice i indique la direction de force et l'indice j réfère la normale du plan sur lequel s'applique la force.

7.1.2 Le tenseur des contraintes

Après la description de la déformation, nous introduisant ici le tenseur des contraintes.

Le tenseur des contraintes est un tenseur d'ordre deux utilisé pour caractériser l'état de contrainte, c'est à dire les efforts intérieurs mis en jeu entre les portions déformées d'un milieu [91].

Le tenseur des contraintes est symétrique et s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

7.1.3 Le tenseur d'élasticité (rigidité)

Le tenseur de rigidité est un tenseur d'ordre 4, il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4=81$ éléments.

A cause de la symétrie des tenseurs de contrainte et de déformation ($\sigma_{ji} = \sigma_{ij}$ et $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}$) tenseur de rigidité est réduit à 36 composantes (matrice de 6x6 composantes) de sorte que $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{jilk} = C_{ijlk}$ (ainsi $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{jilk} = S_{ijlk}$)

Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt a proposé une nouvelle notation à savoir $C_{\alpha\beta}$, telles que ij est remplacé par α et kl par β , dont les deux indices α et β varient entre 1 et 6.

Le tableau suivant donne la correspondance entre ces indices.

Tableau II.15: la notation tensorielle et la notation matricielle.

Notation tensorielle ij	11	22	33	23 (ou 32)	13 (ou 31)	12 (ou 21)
Notation matricielle $\alpha\beta$	1	2	3	4	5	6

La notation de Voigt précédentes permet de transformer les tenseurs de contraintes et de déformations en vecteurs à 6 composantes et de transformer la loi de Hooke sous la forme matricielle suivante :

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

Le nombre total de constant élastique (36) se réduit selon la symétrie du cristal à 21 composants indépendants.

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants.

Cristal à symétrie cubique :

Dans les systèmes cubiques, il n'y en plus que trois éléments indépendants non nuls :

C_{11}, C_{12} , et C_{44} , avec $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, les autres sont nulles [86].

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Cristal à symétrie Tétraogonale :

Dans notre cas nous nous intéressons par le système tétraogonal de ZrO_2 , et dans ce système le nombre de constants élastiques est réduit à 6 composantes.

$C_{11}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{44}$ et C_{66} les autres composantes sont nulles, donc la matrice des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

7.2 Les grandeurs élastiques des solides

À partir de détermination des constantes élastique ,il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques), comme le module de compression (B) module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et l'indice d'anisotropie universel (A) [90]. Ces paramètres d'élasticité sont obtenus en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre de l'approximation de Voigt [92] qui donne la limite supérieure. Celui de Reuss [93], qui donne la limite inférieure et enfin de Hill [94] qui donne les moyens entre les deux limites.

Le module de compressibilité (B) est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité de volume) Nous pouvons calculer le module de compression utilisant la loi suivante :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{II.51})$$

Le module de cisaillement (G) est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur un plan. Nous pouvons calculer par :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{II.52})$$

Le module de Young ou l'élasticité (E) caractérisé la résistance du solide a la déformation uni-axiale .Ce module dépend de l'énergie de liaison, la nature des forces de rappel élastique et la structure du matériau (amorphe, cristallin) [90].

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (\text{II.53})$$

Le coefficient de Poisson ν caractérise la traction du solide qui est perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{II.54})$$

7.3 Anisotropie élastique

L'indice de l'anisotropie nous permet de voir l'état global d'anisotropie élastique d'un matériau solide, d'où, une valeur de cet indice proche de zéro ou égale à zéro indique que le matériau est isotrope ou bien qu'il ait une faible anisotropie élastique, tandis que toute valeur loin de zéro indique son anisotropie élastique [95]

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{II.55})$$

8. Présentation du programme CRYSTAL

Le programme CRYSTAL développe depuis son origine par le groupe de chimie théorique de l'université de Turin (Italie) en collaboration avec laboratoire de Dresden (Royaumes unis) [96]. Ce programme est parfaitement adapté à la modélisation et au calcul des propriétés physiques pour les systèmes tridimensionnels (cristaux),

bidimensionnels (slabs) et des systèmes à symétrie ponctuels (molécules, cluster et polymères)

Le code de calcul CRYSTAL est une adaptation des équations HF, et de KS avec des fonctionnelles locales, non locales et hybrides, tel que LDA, GGA et B3LYP

La forme générale d'input comporte 3 Blocs :

Bloc 01 : pour les données géométriques

Bloc 02 : est réservé pour les bases d'orbitales atomiques.

Bloc 03 : ce bloc comporte toutes les données qui concernent un calcul SCF-LCAO-HF et DFT

La figure suivante représente le structure générale du programme CRYSTAL

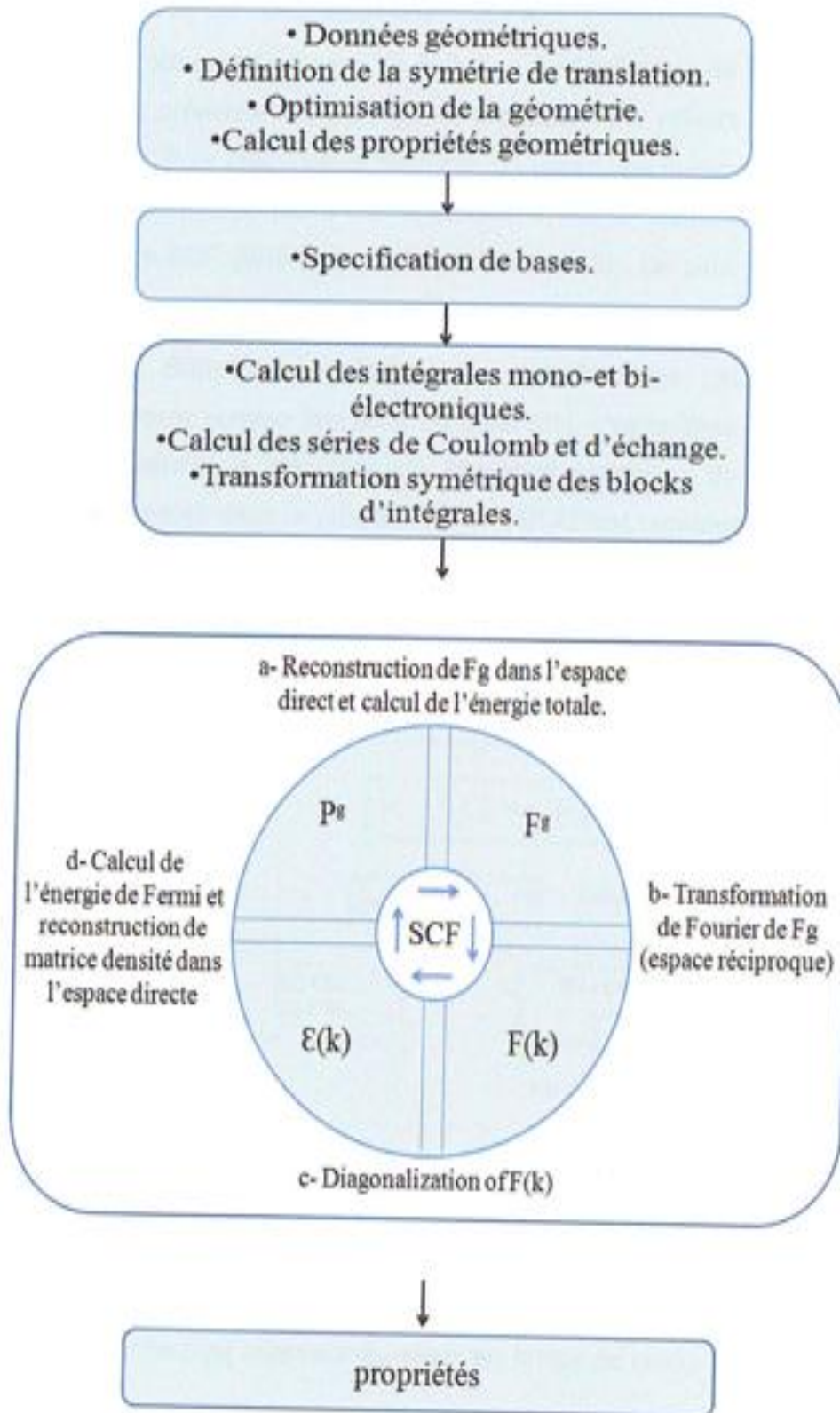


Figure II.16: Structure de programme CRYSTAL

9. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'essentiel de la méthodologie utilisée dans le programme CRYSTAL suivi dans notre calcul. Nous avons focalisé notre attention sur la méthode SCF-LCAO-DFT avec le potentiel d'échange –corrélation représenté par la B3LYP, et la théorie d'élasticité qui concerne notre étude

Chapitre III

Résultats et Discussions

1. Introduction

L'objectif de cette étude est de déterminer les propriétés structurales, électroniques et élastiques de zircone pure (ZrO_2) dans sa structure tridimensionnelle : Bulk, et confirmer la rigidité de matériau qui est le meilleur choix pour la fabrication des prothèses dentaires

Cette étude a été réalisé à l'aide du programme CRYSTAL17 et, la visualisation ont été présentés à l'aide du programme CRYSPLOT [97] , le programme Origine 18.[98] et le programme ELATE [99].

2. Modèles Géométriques et détails de calcul

Au cours de cette étude nous avons utilisé un calcul SCF-LCAO basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle d'échange et corrélation hybride (B3LYP), afin de déterminer la structure optimale du matériau ZrO_2 pure.

Le choix du modèles géométriques, des bases orbitales atomiques et des paramètres de calculs permis de minimiser le temps de calcul et l'obtention des systèmes énergétiquement stables.

Le composé Zircone (ZrO_2) se cristallise dans la structure tétragonal de groupe d'espace $P4_2/nmc$ selon la notation d'Hermann-Mauguin et D_{4h}^{15} selon la notation de Schonflies. Nous avons choisi la phase tétragonale car est largement utilisée dans la fabrication de prothèses dentaires notamment pour les couronnes et les bridges à cause de ses bonnes propriétés mécaniques.

Le modèle géométrique utilisé pour l'étude de composé ZrO_2 est le modèle Crystal à l'aide du mot clé CRYSTAL inséré dans le Bloc de la géométrie.

La cellule élémentaire de ZrO_2 Bulk contient 6 atomes : 2 atomes Zr ($Z=40$) et 4 atomes O ($Z=8$), ses configuration électroniques sont respectivement : " **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$** " et " **$1s^2 2s^2 2p^4$** " avec des paramètres de mailles sont $a=b=3.558 \text{ \AA}$, $c= 5.258 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [54]. Dans notre travail nous avons utilisé la supercellule $(2 \times 2 \times 2)_p$ composé de 48 atomes : 16 atomes Zr et 32 atomes O, les nouveaux paramètres de maille sont $a=b=7.116 \text{ \AA}$, $c=10.516 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

La cellule élémentaire et supercellule de ZrO_2 sont représentées dans la figure (III.17)

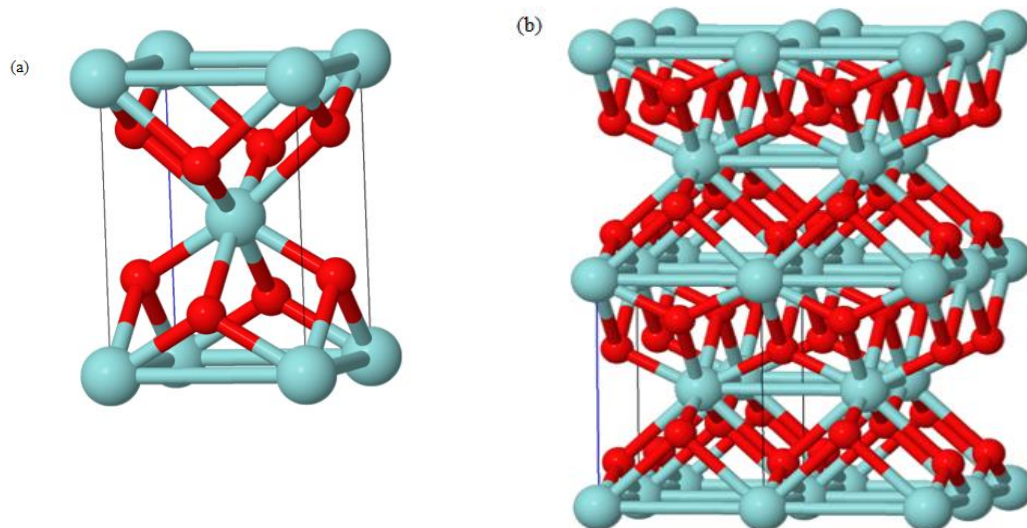


Figure III17: (a) cellule élémentaire de Bulk ZrO₂ (b) modèle de supercellule (2x2x2)_p de ZrO₂. Les sphères de couleurs rouge et bleu désignent respectivement les atomes Zr et O.

Dans un calcul théorique (un calcul ab-initio) à l'aide du programme CRYSTAL17, le choix de la base d'OA représente un point délicat à cause du grand nombre des bases d'OAs. Après plusieurs essais nous avons choisis des bases correspondantes à la bibliothèque du programme CRYSTAL pour voir une énergie totale minimale en un temps réduit.

Les bases choisis sont : Zr_POB_TZVP_2018 pour l'atome de zirconium (Zr) et BARTHELAT pour l'atome d'oxygène (O)

Dans notre calcul nous avons utilisé les mots clés suivants :

- ELASTCON : Mot-clé pour effectuer un calcul élastique
- PRESSURE : mot clé pour activer le calcul sous pression
- PREOPTGEOM : Une optimisation préliminaire de la géométrie des cellules et des positions atomiques est effectuée avant de commencer le calcul des constantes élastiques.
- PRINT : Cette option permet d'activer un niveau plus élevé d'impression de diagnostic
- OPTGEOM : mot clé qui fait une optimisation complète de la géométrie
- SCFDIR : mot clé désignant le calcul d'intégrales mono et bi-électronique a chaque cycle de SCF

- DFT : théorie de la fonctionnelle de densité,
- B3LYP : Fonctionnelle hybride d'échange et de corrélation de Becké à 3 paramètres Lee, Yang, Parr.
- XXLGRID : permet le partage des fichiers volumineux sur plusieurs fichiers
- TOLINTEG : la tolérance de calcul des intégrales d'interaction de coulomb et d'échange mono et bi-électronique. Dans notre cas 7 7 7 7 14
- SHRINK : représente le produit d'intégration dans IFBZ. Dans notre cas 4 4
- TOLDEE : le seuil de convergence de l'énergie totale 10^8 u.a
- FMIXING : le taux de mixage entre la matrice de Fock et la matrice de Kohn et Sham. Qui est indispensable pour le cycle SCF, la valeur optimale est 70%
- PPAN : l'analyse de population de Mulliken
- MAXCYCLE : le nombre maximal de cycle d'un calcul SCF

3. Les propriétés structurales de l'oxyde de zirconium (zircon)

Afin d'assurer le calcul des propriétés physiques de zircon avec des conditions convenable, il est indispensable d'optimiser d'abord la géométrie de ce matériau, ceci est réaliser par une optimisation de toutes les conditions de calcul choisis initialement.

Les paramètres géométriques appropriés pour les deux cellules étudiées : cellule primitive ZrO_2 et la supercellule $(2 \times 2 \times 2)_p$ $Zr_{16}O_{32}$, et les valeurs obtenues après l'optimisation sont représentés dans le tableau III.17

D'après le tableau III.16, nous remarquons que les valeurs des paramètres structuraux sont en bon accord avec les paramètres obtenus dans la littérature. Cela prouve que les paramètres de calculs présents sont favorables pour l'étude des propriétés électronique et élastique de ce matériau.

Tableau III.16: Paramètres géométriques optimisés de la cellule primitive de ZrO_2 et la supercellule $(2 \times 2 \times 2)_p$ $Zr_{16}O_{32}$

Les paramètres structuraux	Cellule primitive de ZrO_2					Supercellule $Zr_{16}O_{32}$	
	Avant l'opt	Après l'opt	Calcul [56]	Exp [100]	Exp [101]	Avant l'opt	Après l'opt
a (Å)	3.558	3.626	3.642	3.65	3.57	7.116	7.252
b (Å)	3.558	3.626	3.642	3.65	3.57	7.116	7.252
c (Å)	5.258	5.248	5.275	5.15	5.18	10.516	10.495
α	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
γ	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°

3.1 Etude de la relaxation et la reconstruction

Dans l'étude des propriétés structurales, le déplacement des atomes suivant les axes OX, OY et OZ définit deux phénomènes : la relaxation et la reconstruction.

L'étude de 2 phénomènes a un impact significatif quant à la procédure d'optimisation. Les atomes se déplacent de leurs positions vers de nouvelles positions, provoquant un réarrangement atomique. Le déplacement suivant OZ présente la relaxation et le déplacement suivant le plan (XOY) présente la reconstruction.

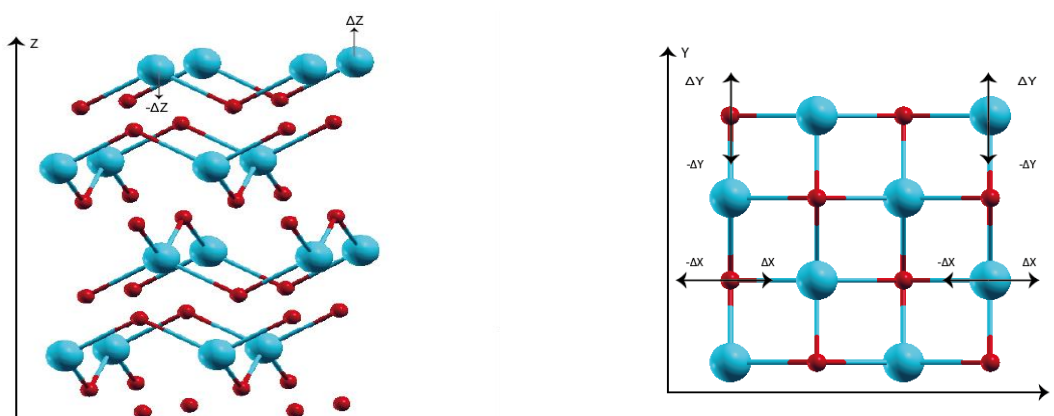


Figure III.18: Représentation des paramètres de la reconstruction (ΔX , ΔY) et de la relaxation ΔZ des atomes de la structure relaxée de $Zr_{16}O_{32}$.

Le tableau suivant représente les valeurs de paramètres de reconstruction et relaxation pour les atomes de $Zr_{16}O_{32}$.

Tableau III.17: Paramètres de la reconstruction ΔX , ΔY et de la relaxation ΔZ pour le $Zr_{16}O_{32}$

Labels	Atomes	ΔX	ΔY	ΔZ
1	Zr	0	0	0
2	Zr	0,0341	0,0341	-0,0049
3	O	0	0,0341	0,1236
4	O	0,0341	0	-0,1285
5	O	0,03412	0	-0,1236
6	O	0	0,0341	0,1285

Les signes (+) et (-) représentent, respectivement, les déplacements extérieurs et intérieurs des atomes par rapport aux axes de repère de la position d'équilibre.

D'après les résultats du tableau III.18, nous constatons que les valeurs des paramètres ΔX , ΔY et ΔZ sont faibles. Ce qui signifie que notre structure n'est pas reconstruite et faiblement relaxée.

4. Etude des propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant du solide. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la structure de bandes, la densité d'états électroniques (DOS), et projetée (PDOS) de $Zr_{16}O_{32}$ sans et sous pression.

4.1 La structure de Bande d'énergie

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées [102].

La première zone de Brillouin de la structure de $ZnSnP2$, est illustrée dans la figure III.19

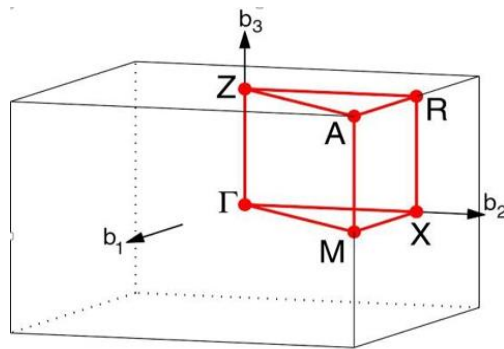


Figure III.19: La première zone de Brillouin de structure tétragonale.

4.1.1 La structure de Bande d'énergie sans pression

La figure III.20 représente la structure de Bande d'énergie au voisinage de niveau de Fermi de la structure tétragonale de $Zr_{16}O_{32}$. Le tracé de la structure de bandes d'énergies correspond à la structure relaxée comprend les points et les directions des points de haute symétrie (Γ , X, M, Γ) respectivement représentés dans la (FBZ). Le nombre de points spéciaux (k_i) le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (FBZ) de la cellule primitive tétragonale de la structure ZrO_2 est égale à 21 points.

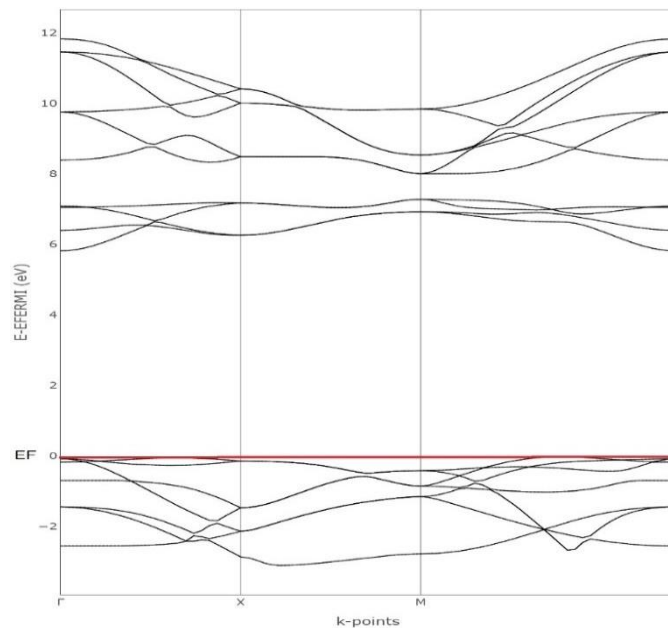


Figure III.20: Structure de Bande d'énergie de $Zr_{16}O_{32}$ au voisinage de niveau de Fermi

Le gap d'énergie, c'est la différence entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM). Dans notre étude le composé $Zr_{16}O_{32}$ est à gap direct, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence est au point Γ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au même point Γ de valeur 5.815 eV.

Dans le tableau III.18. Nous avons comparé la valeur de l'énergie de gap de $Zr_{16}O_{32}$ par d'autres travaux.

Tableau III.18:L'énergie de Gap pour la Zirconne

$Zr_{16}O_{32}$	Notre calcul (t- $Zr_{16}O_{32}$)	c- ZrO_2 [103]	t- ZrO_2 [56]	t- ZrO_2 [104]	t- ZrO_2 [56]
	B3LYP	LDA		Exp	GW
Eg (eV)	5.81	3.35	4.10	5.78 - 6.62	6.40

Le résultat obtenu montre que le matériau est un isolant (possède une bande interdite large), confère une bonne isolation électrique.

4.1.2 La structure de Bande d'énergie en fonction de la pression

Dans les mêmes conditions de travail, nous avons calculés les propriétés électroniques pour différentes pressions de 15, 20, 25 et 50 GPa.

La figure III.21 représente la structure de bande d'énergie en fonctions du changement de la pression

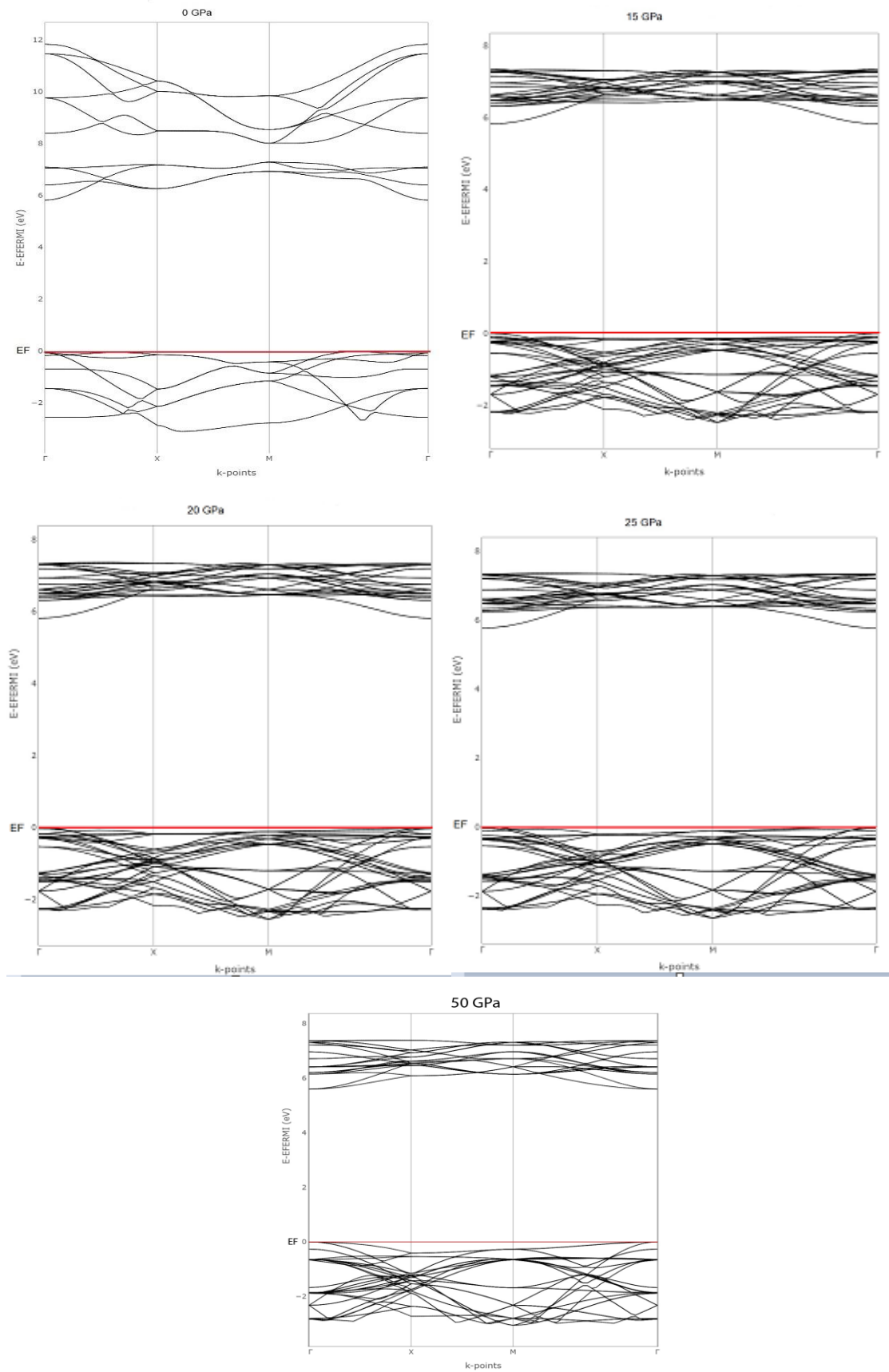


Figure III.21 :Structure de Bande d'énergie de $Zr_{16}O_{32}$ au voisinage de niveau de fermi pour différentes pressions appliquées

D'après la figure III.21, nous remarquons que, il y a des bandes d'énergies additionnelles dans la VBM et la CBM, et les bandes sont très dispersées.

Dans le tableau III.19, nous avons représenté les valeurs de l'énergie de gap pour les différentes valeurs de la pression appliquée. En plus, nous avons présenté les résultats obtenus par d'autre travail de la littérature de la phase cubique de ZrO₂.

Tableau III.19:L'énergie de Gap de Zircone pour différentes pression appliqué.

ZrO ₂	Travail présent					C-ZrO ₂ [103]			
Pression (GPa)	0	15	20	25	50	10	20	30	40
Eg (ev)	5.81	5.77	5.73	5.65	5.37	3.43	3.51	3.57	3.63

La première chose qui nous a remarqués, dans notre calcul lorsque nous augmentons la pression l'énergie de gap est diminuée. Donc la valeur de l'énergie de gap signifie que notre matériau demande une très grande pression pour changer son caractère d'un isolant vers un conducteur. Tandis que les valeurs de l'énergie de gap de la structure cubique (C-ZrO₂) ce sont le contraire de notre travail (l'augmentation de la pression appliquée implique une augmentation dans l'énergie de Gap).

4.2 Densité d'Etat

4.2.1 L'analyse des spectres de la densité d'états (sans pression)

Afin de déterminer la composition en OAs du maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM), nous avons présenté les diagrammes de la densité totale DOS, densité projetée sur l'environnement LDOS et la fin la densité projetée sur les orbitales atomiques PDOS.

Les spectres DOS, LDOS et PDOS de zircone (ZrO₂) sont représentés dans la figure III.22

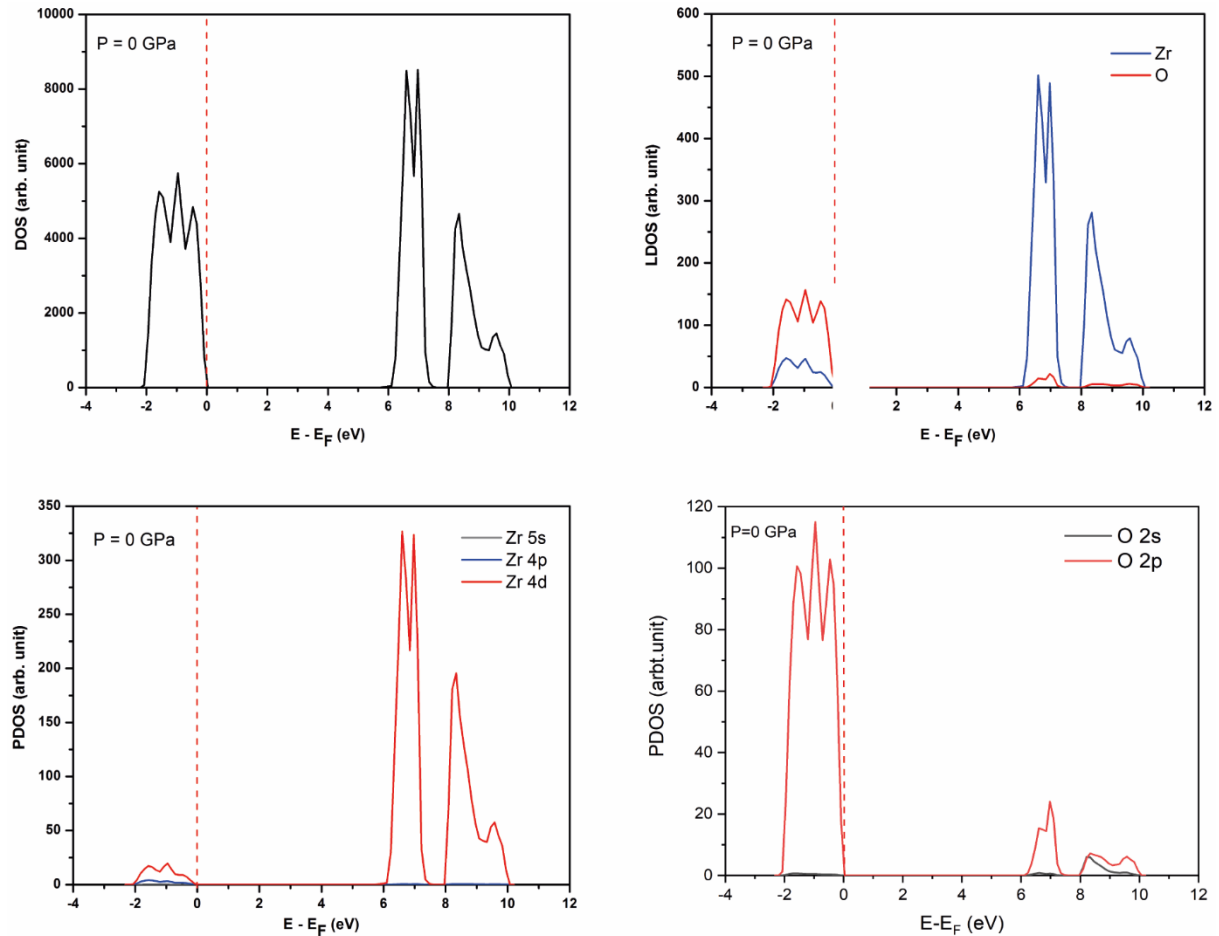


Figure III.22: Diagramme de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) respectivement de $Zr_{16}O_{32}$

Les spectres des densités d'états représentés dans la figure III.22 en fonction de l'énergie $E-E_F$, montre la composition des deux bandes (VBM) et (CBM).

D'après le (DOS) nous avons le maximum de bande de valence (VBM) coïncide avec le niveau de Fermi $E_F = -4.10$ eV pour $Zr_{16}O_{32}$,

L'analyse de la densité d'état projeté sur l'environnement (LDOS) montre que le maximum de la bande de valence (VBM) est composé essentiellement des atomes oxygènes "O" et faible participation par les atomes de zirconium "Zr". Tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé essentiellement par les atomes de zirconium "Zr" avec une très faible participation des atomes d'oxygène "O".

Pour la densité projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) montrent que la VBM est composé essentiellement d'une hybridation entre les orbitales atomiques (OAs) 2p pour les atomes O et très faibles contributions de l'orbitale 4d pour les atomes Zr, et

la CBM a une grande contribution des orbitales des deux atomes : 4d pour les atomes Zr et 2p pour les atomes O.

4.2.2 L'analyse des spectres de la densité d'états en fonction de la pression

Les figures III.23 et III.24, représentent les spectres des densités d'état DOS, LDOS et PDOS, des structures de ZrO₂ en présence de différentes valeurs de pression : 15, 20,25, et 50 GPa.

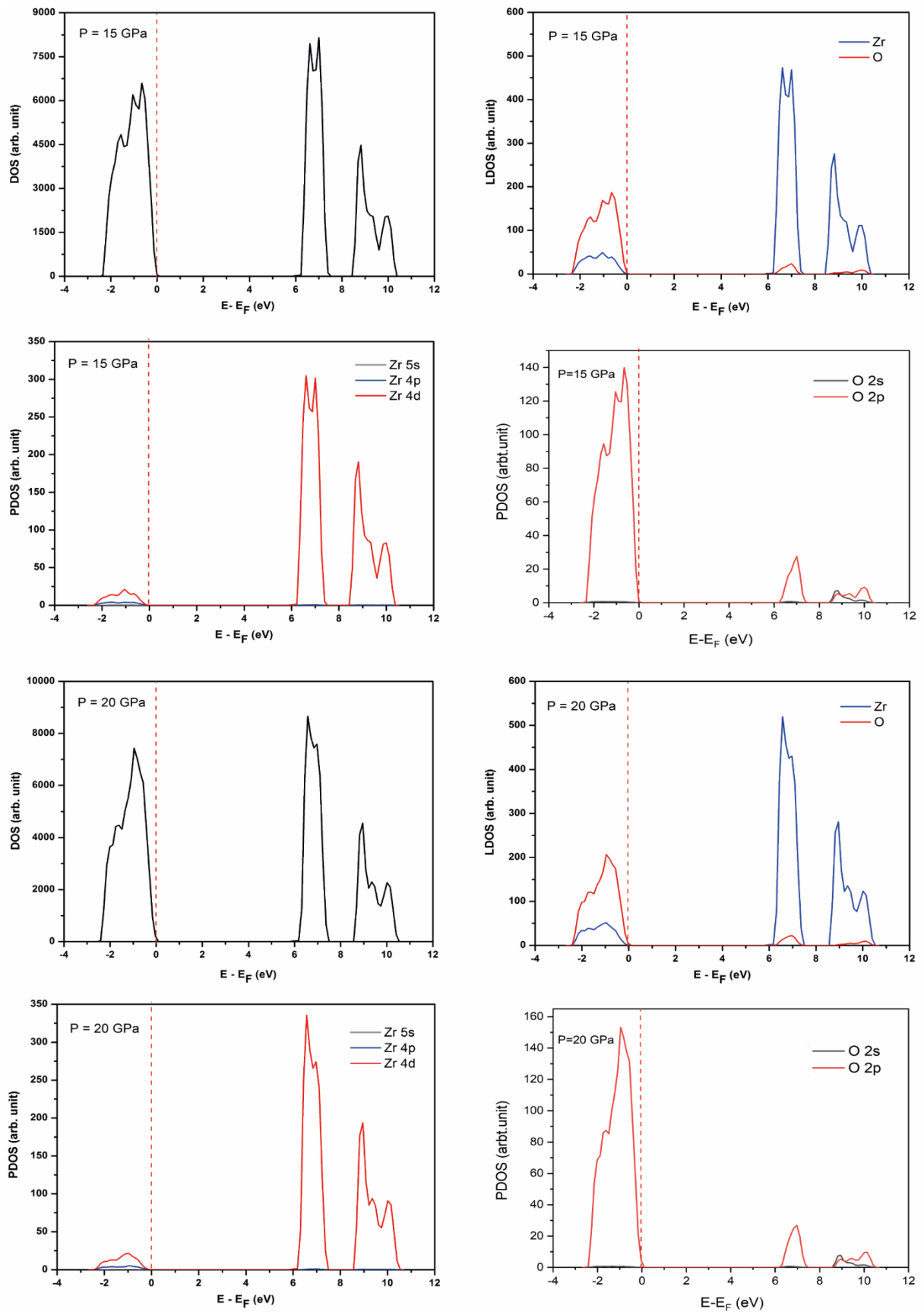


Figure III.23: Diagramme de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) respectivement de $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 15 GPa et 20 GPa.

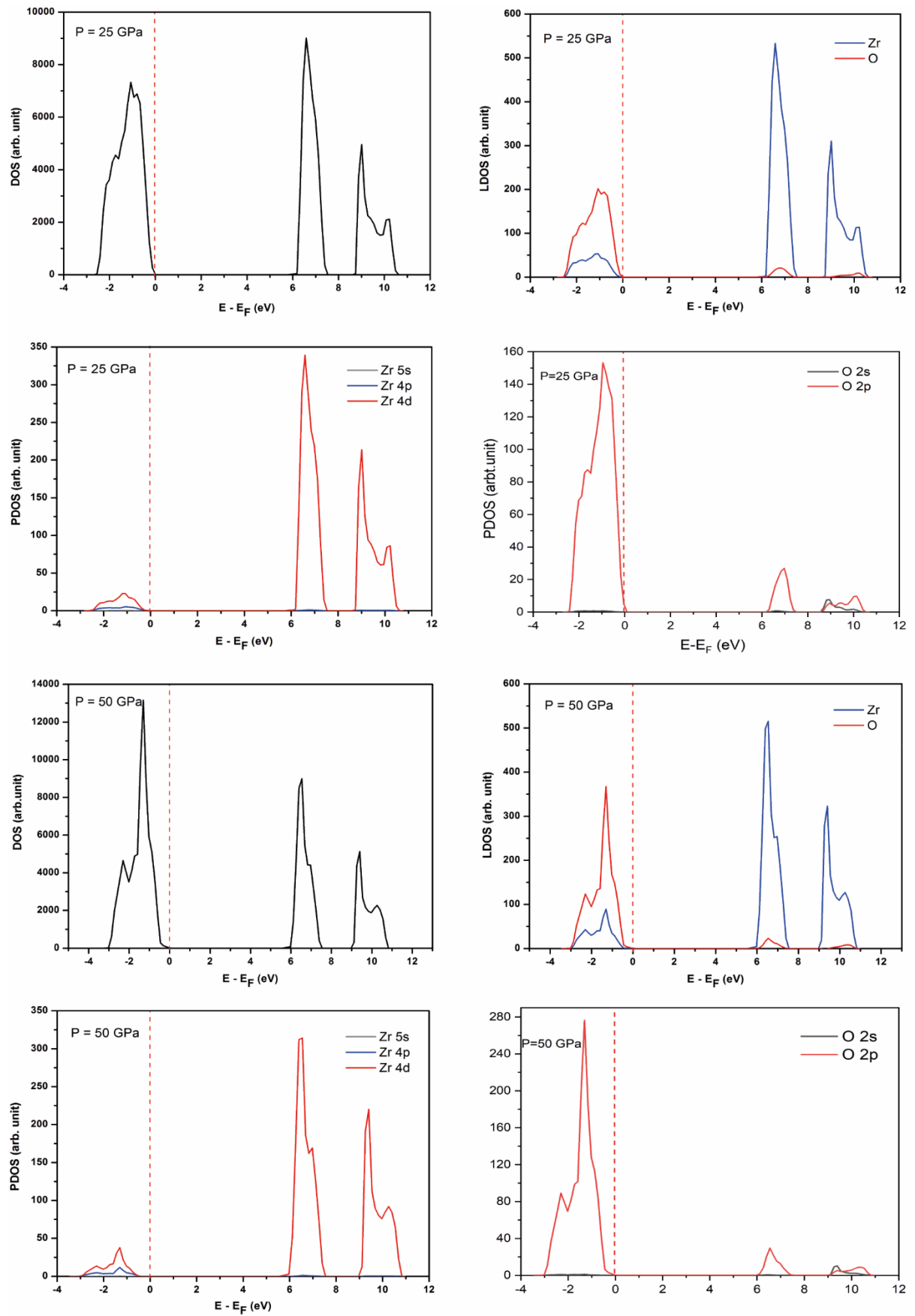


Figure III.24: Diagramme de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) respectivement de $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 25 GPa et 50 GPa.

Les spectres de la densité d'états représentés dans la figure III.23 et la figure III.24 en fonction de $E-E_F$, montre la composition des deux bandes la VBM et la CBM.

D'après le DOS nous avons la VBM coïncide avec le niveau de fermi pour $Zr_{16}O_{32}$.

Tableau III.20:Le niveau de fermi pour chaque pression appliquée.

La pression (GPa)	0	15	20	25	50
E_F (eV)	-4.10	-3.59	-3.42	-3.23	-24.21

Le tableau suivant présente les largeurs des deux bandes pour les différentes pressions.

Tableau III.21:Les largeurs de la VBM et la CBM en fonction de la pression.

La largeur (eV)					
La pression (GPa)	0	15	20	25	50
VBM	2.3	2.5	2.5	2.8	3.2
CBM	4.29	4.63	4.77	5.05	5.43

L'analyse de la densité d'état projeté sur l'environnement (LDOS), montre que la participation des atomes dans la VBM et la CBM pour les 4 différentes pressions appliquée est la même de sans pression (0 GPa), sauf, nous avons remarqué qu'il y a un changement sur l'intensité des pics, aussi sont un peu difformé par rapport à 0GPa.

Pour la densité projetée sur les orbitales atomiques (PDOS), nous avons observé que la contribution des orbitales atomiques dans la VBM et la CBM est la même comme nous avons dit précédemment pour la 0 GPa, juste les pics sont peu déformés et changent leurs intensités par rapport au cas précédent.

5. La longueur de la liaison et l'analyse de la population de Mulliken

Dans le but de déterminer la nature de la liaison entre les atomes, nous avons présenté les valeurs de la longueur de liaison, la charge de recouvrement et l'état d'oxydation

5.1 La longueur et l'angle de liaison

La longueur et l'angle de liaison dans la structure ZrO_2 est représenté dans le tableau III.22.

Tableau III.22: La longueur et l'angle de la liaison entre les atomes Zr et O.

		Non Relaxé	Relaxé
Longueurs de liaison (Å)	Zr (2) – O (4)	2.000	2.090
	Zr (1) – O (5)	2.000	2.090
	Zr (1) – O (3)	2.000	2.090
L'angle de liaison (°)	O (3) -Zr (4) –O (5)	125.569	120.369
	Zr (2) -O (6) - Zr (2)	125.569	120.320

En accord avec les paramètres de la relaxation, il y a un faible déplacement des atomes après l'optimisation.

5.2 La charge de recouvrement et l'état d'oxydation

La charge de recouvrement nous donne la nature des liaisons entre les atomes du matériau étudié, si cette valeur est faible c'est-à-dire la liaison est ionique, et si la valeur est remarquable on dit la liaison est covalente.

Pour l'état d'oxydation, est défini par la différence entre les charges avant et après l'optimisation, nous pouvons calculer par : $\Delta x = Q_i - Q_f$, représentent respectivement la charge initiale et la charge final de l'atome.

Les deux tableaux suivants, représentent la charge de recouvrement et l'état d'oxydation pour les atomes Zr et O du travail présent.

Tableau III.23:La charge de recouvrement entre les atomes Zr et O.

Atomes Zr-O	Zr (2) – O (4)	Zr (1) – O (5)	Zr (1) – O (3)
Charge de recouvrement ($ e^- $)	0.130	0.130	0.130

Tableau III.24:La charge totale d'atomes et l'état d'oxydation pour les atomes Zr et O.

Atomes	Zr	O
$Q_i e^- $	12	6
$Q_f e^- $	10.157	6.922
$\Delta x e^- $	1.843	-0.922

D'après le tableau III.23, nous observons que la valeur de la charge de recouvrement ce n'est pas très remarquable ou très faible, ce qu'il montre que la liaison est une liaison iono-covalente.

Pour l'état d'oxydation dans le tableau III.24 confirme que la liaison ionique existe mais elle est faible, car, nous avons considéré la valence +4 pour Zr et -2 pour O et l'état d'oxydation calculé pour Zr et O sont respectivement 1.843 et -0.922 donc très loin à la valeur formelle.

6. Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Elles décrivent le comportement mécanique des matériaux et leur étude est importante dans plusieurs domaines. Les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécanique.

Dans notre étude nous avons calculé les propriétés élastiques de matériau Zircone sans pression et en fonction de la pression.

Pour cela nous avons ajouté le mot clé << ELASTCON>> dans le bloc de géométrie.

6.1 Les propriétés élastiques sans pression (à 0 GPa)

6.1.1 Tenseur des constantes élastiques

Le comportement d'un cristal possédant la structure tétragonale peut être caractérisée complètement par six constantes indépendantes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Les deux constantes C_{11} et C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100] et [001] (i.e., suivant les axes principaux a et c), alors que C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement [102].

Les valeurs calculées des constantes élastiques pour notre composé $Zr_{16}O_{32}$ sont illustrées dans le tableau suivant.

Tableau III.25: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) pour $Zr_{16}O_{32}$ en comparaison avec les expériences et les calculs précédents.

C_{ij}	Notre travail (B3LYP)	Calcul (GGA) [57]	Calcul (LDA) [57]	Exp [105]	Exp [106]
C_{11}	392.447	363	394	327	340
C_{12}	223.054	121	165	100	33
C_{13}	61.733	51	60	62	160
C_{33}	313.715	313	341	264	325
C_{44}	42.161	29	46	59	66
C_{66}	178.918	66	74	64	95

La comparaison de nos résultats à ceux obtenus expérimentalement, indique un bon accord pour toutes les constantes sauf les constantes C_{12} et C_{66} qui sont surestimées.

La valeur de C_{33} est inférieure à C_{11} ce qui implique que la force de liaison le long de la direction [100] est plus grande que celle de la liaison le long de la direction [001]. Par conséquent la structure est plus compressible le long de la direction Z.

La constante C_{44} est inférieure à C_{66} indiquant, la résistance à la déformation par rapport à une contrainte de cisaillement appliquée à travers le plan (100) faible par rapport à une contrainte de cisaillement appliquée à travers le plan (001).

6.1.2 La stabilité mécanique

La stabilité mécanique d'un matériau fait référence à sa capacité à résister aux déformations ou aux changements de forme, sans subir de défaillance ou de rupture. Elle dépend de la résistance du matériau aux charges externes, telles que les forces, les pressions ou les températures, qui peuvent être appliquées sur le système.

Pour la structure tétragonale soit stable mécaniquement, il faut que ses constantes élastiques satisfassent les critères de stabilité mécanique donnés par [107] :

$$C_{11} > |C_{12}| \quad (III.1)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2(C_{13})^2 \quad (III.2)$$

$$C_{44} > 0 \text{ Et } C_{66} > 0 \quad (III.3)$$

Pour le travail présent, les conditions sont vérifiées et le matériau qui nous étudions est stable mécaniquement.

6.1.3 Les grandeurs élastiques des solides

Les constantes élastiques C_{ij} sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des cristaux. Ces constantes élastiques permettent de calculer d'autres grandeurs telles que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν , peuvent être calculés selon des formules spécifiques

Pour le tétragonal les formules sont [108] :

Le module de compressibilité B :

$$B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (III.4)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (III.5)$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (III.6)$$

Le module de cisaillement G

$$G_V = \frac{4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30} \quad (III.7)$$

$$G_R = 15 \left(\frac{4C_{11} + 4C_{12} + 8C_{13} + 2C_{33}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (III.8)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.9})$$

Le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν

Le module de Young E et le rapport de Poisson ν sont calculés en fonction de B et G à partir des deux relations :

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (\text{III.10})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.11})$$

Les résultats obtenus concernant ces grandeurs élastiques par l'approximation de Voigt-Reuss-Hill sont résumés dans le tableau (III.27.). Dans cette approche, les modules de Voigt (noté V dans l'index) et de Reuss (noté R dans l'index) sont les limites inférieur et supérieur de B et G, tandis que Hill donne la moyenne entre les deux limites.

Tableau III.26: les grandeurs élastiques en GPa (le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν) du

Zr₁₆O₃₂

Les grandeurs élastiques	Notre travail (B3LYP)	Calcul (LDA) [57]	Calcul (GGA) [57]	Exp
B _V	199.07	211	187	183 [107]
B _R	186.22	205	177	
B _H	192.64	208	182	
G _V	102.79	103	93	
G _R	70.153	72	53	
G _H	86.47	88	73	
E _V	263.08	265	239	211.96 [110]
E _R	186.98	194	143	
E _H	225.65	230	192	
ν_V	0.27	0.29	0.29	
ν_R	0.33	0.34	0.36	
ν_H	0.30	0.32	0.325	

Pour déterminer si le matériau est fragile ou ductile, Pugh [108], a proposé un rapport $\frac{B_H}{G_H} = 1.75$ comme critère :

Si : $\frac{B_H}{G_H} < 1.75$ le matériau est fragile

Si : $\frac{B_H}{G_H} > 1.75$ le matériau est ductile

Pour nos valeurs, ce rapport est supérieur à 1.75, donc notre matériau est un matériau ductile.

Le module de Young est une mesure de la rigidité d'un matériau c'est-à-dire sa capacité à résister à la déformation d'une contrainte ou d'une force.

Cependant, la zircone est un matériau très rigide, nous pouvons voir d'après notre calcul du module de Young ($E=225.65$ GPa), pour comparer avec l'email dentaire a un module de Young égale 80 GPa et la dentine 20 GPa [33], cela signifie que le zircone est beaucoup plus rigide que les tissus naturels.

Pour les prothèses dentaires la rigidité du matériau est importante pour résister aux contraintes mécaniques de la mastication, la parole et les habitudes alimentaires du patient.

Le coefficient du Poisson, mesure la stabilité du matériau contre le cisaillement, dans notre étude nous avons trouvé le coefficient du poisson égale à 0.30 et supérieur à 0.25, nous pouvons dire la liaison est une liaison ionique [103], donc ce coefficient confirme ce que nous avons dit précédemment dans la partie de la population du Mulliken.

6.1.4 Anisotropie élastique

L'indice d'anisotropie est nul pour les cristaux isotropes ou proche de zéro, tandis que pour les cristaux anisotropes est loin de zéro, nous pouvons calculer utilisant l'équation (II.55) trouver dans le chapitre II.

Le tableau III.28 présente l'indice d'anisotropie, en comparaison avec d'autres calculs.

Tableau III.27:L'indice d'anisotropie de zircone

	B3LYP	LDA [57]	GGA [57]
Indice d'anisotropie A^u	2.39	2.14	3.88

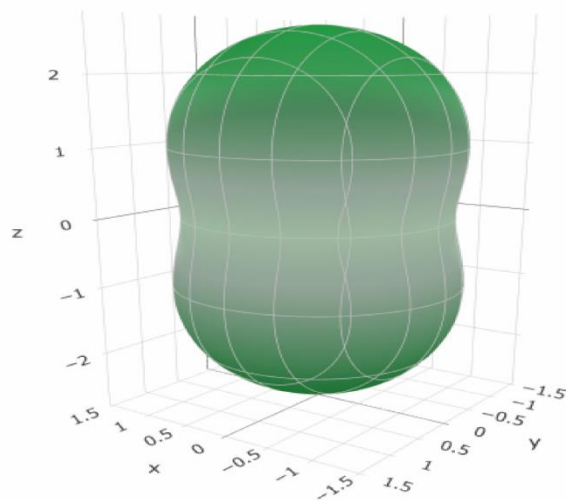
Tableau III.28: Les valeurs d'anisotropie du module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν .

Les grandeurs élastiques	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν (GPa)
L'anisotropie	1.952	4.244	3.364	11.176

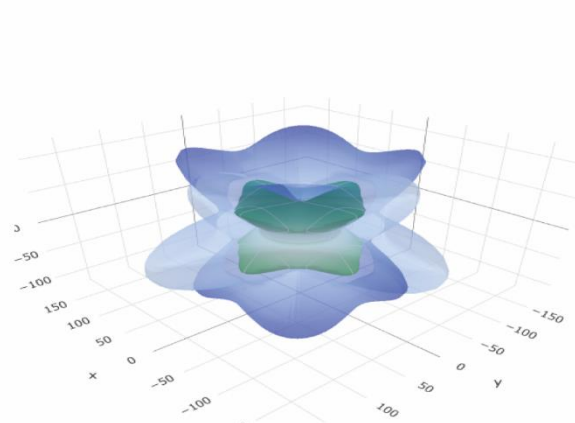
Un indice d'anisotropie élevé (11.176) pour le coefficient de Poisson indique que le matériau présente une variation considérable de ce coefficient selon différentes directions.

La figure suivante représente la variation directionnelle pour chaque grandeur élastique.

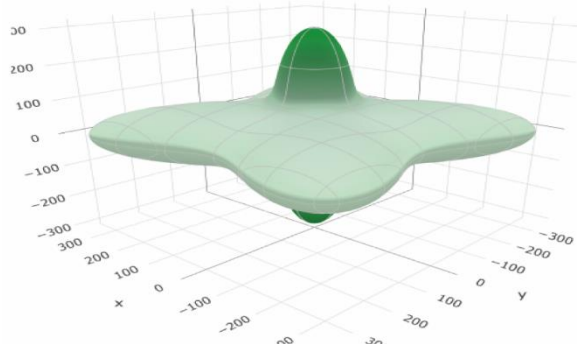
Le module de compressibilité B



Le module de cisaillement G



Le module de Young E



Le coefficient de poisson

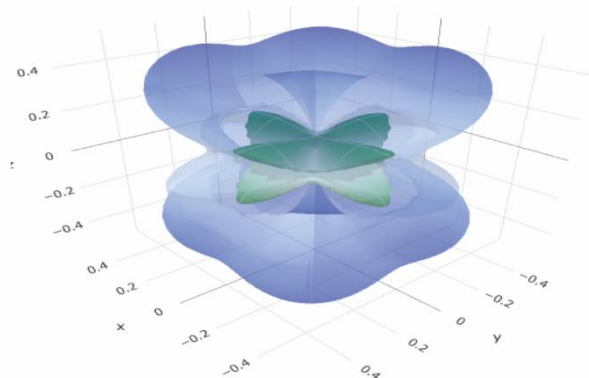


Figure III.25: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$.

Le module de Young E , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν , sont des grandeurs élastiques variant d'une direction à l'autre, et la variation selon les trois directions de l'espace peut être représentées par une surface directionnelle [109], pour un matériau parfaitement isotrope, la grandeur élastique étudiée est constante selon les trois directions de l'espace ce qui par conséquent, aboutit à une surface d'une sphère. Dans le cas d'un matériau anisotrope, sa valeur varie d'une direction à l'autre, de ce fait une surface déformée par rapport à la forme sphérique, et plus elle est déformée plus l'anisotropie élastique est large [110].

Dans le travail présent les 4 grandeurs élastiques ont une surface déformée par rapport à la forme sphérique, donc l'anisotropie élastique est large.

6.2 Les propriétés élastiques en fonction de la pression

Nous avons calculé les propriétés élastiques, appliquant différentes pressions de 15 GPa, 20 GPa, 25 GPa et 50 GPa.

6.2.1 Le tenseur des constantes élastiques

Le tableau III.30 suivant représente les constantes d'élasticité pour chaque pression appliquée sur $Zr_{16}O_{32}$.

Tableau III.29: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) pour $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression.

C_{ij}	0 GPa	15 GPa	20 GPa	25 GPa	50 GPa
C_{11}	392.447	484.631	510.270	534.522	653.946
C_{12}	223.054	280.212	300.060	320.101	429.054
C_{13}	61.733	117.996	135.374	153.141	266.746
C_{33}	313.715	459.015	500.982	541.187	817.518
C_{44}	42.161	81.990	89.482	95.594	113.981
C_{66}	178.918	214.261	224.525	234.701	275.320

Nous avons remarqué, avec l'augmentation de la pression, les valeurs des constantes élastiques augmentent aussi.

Entre 0 GPa et 20 GPa, la valeur de C_{33} est inférieure à la valeur de C_{11} , ce qui confirme l'interprétation précédente pour 0 GPa. Cependant, aux pressions de 25 GPa, et 50 GPa, la valeur de C_{11} devient inférieure à celle de C_{33} . Cela indique que la force de liaison le long de la direction [001] est plus grande que celle de la liaison le long de la direction [100]. Par conséquent, la structure est plus compressible le long des directions X et Y.

Pour la constante C_{44} est resté inférieure à C_{66} dans tous les pressions.

La figure suivante représente l'augmentation des constantes d'élasticité en fonction de la pression.

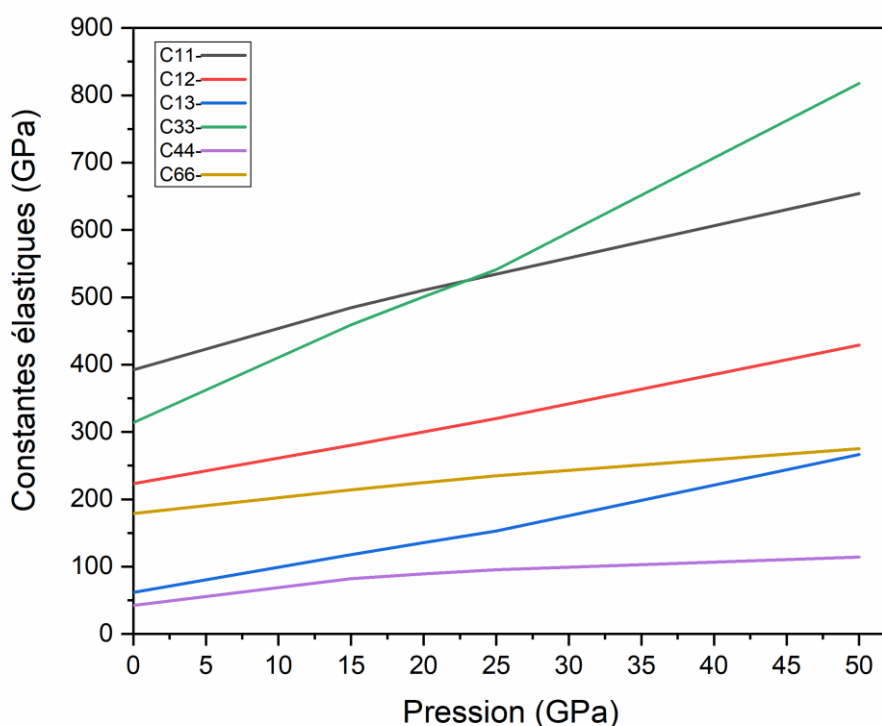


Figure III.26: Variation des constantes d'élasticité en fonction de la pression

6.2.2 La stabilité mécanique

Nous avons vérifié les conditions de la stabilité mécanique après la pression, et le matériau zircon reste stable mécaniquement pour toutes les pressions appliquées.

6.2.3 Les grandeurs élastiques des solides

Le tableau suivant donne les grandeurs élastiques en GPa pour différentes pressions.

Tableau III.30: les grandeurs élastiques en GPa (le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson) du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression

Les grandeurs élastiques	0 GPa	15 GPa	20 GPa	25 GPa	50 GPa
B _V	199.07	273.41	295.9	317.67	450.06
B _R	186.22	266.93	290.61	313.31	450.06
B _H	192.64	270.17	293.26	315.49	450.06
G _V	102.79	136.45	144.08	150.9	178.18
G _R	70.153	113.84	121.58	127.91	148.34
G _H	86.47	125.15	132.83	139.41	163.26
E _V	263.08	350.97	371.88	390.82	472.22
E _R	186.98	299.02	320.09	337.77	400.97
E _H	225.65	325.23	346.21	364.53	436.95
ν_V	0.27	0.28	0.29	0.29	0.32
ν_R	0.33	0.31	0.31	0.32	0.35
ν_H	0.30	0.29	0.30	0.30	0.33

Nous observons que les valeurs des grandeurs élastiques augmentent avec l'augmentation de la pression. Ainsi, l'augmentation du module de Young implique une augmentation de la rigidité de zircone, ce qui réduit la flexibilité de ce matériau.

La figure III.27 montre l'augmentation des grandeurs d'élasticité en fonction de la pression.

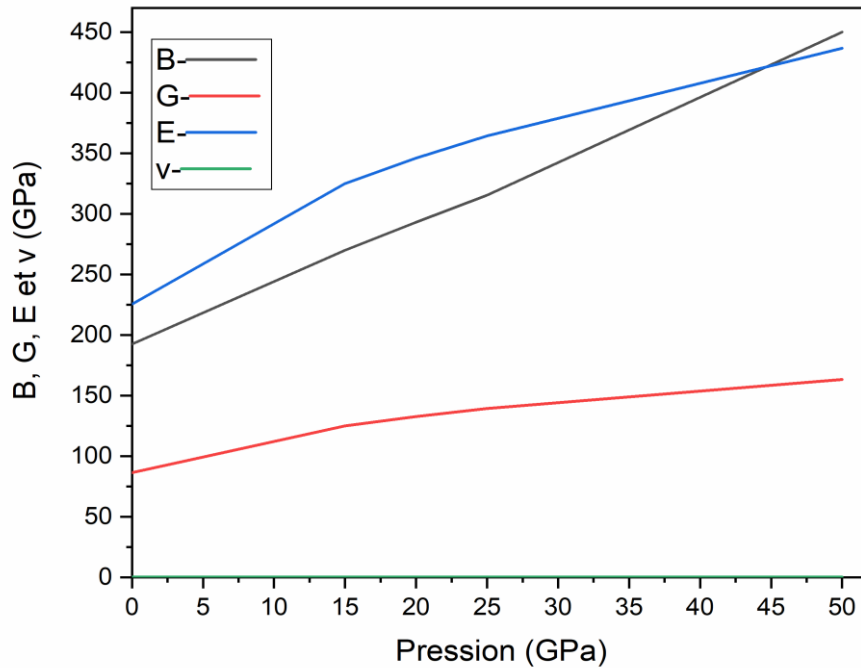


Figure III.27: Variation des grandeurs d'élasticité en fonction de la pression.

6.2.4 Anisotropie élastique

Le tableau suivant résume les valeurs de l'anisotropie pour chaque grandeur élastique en fonction de la pression

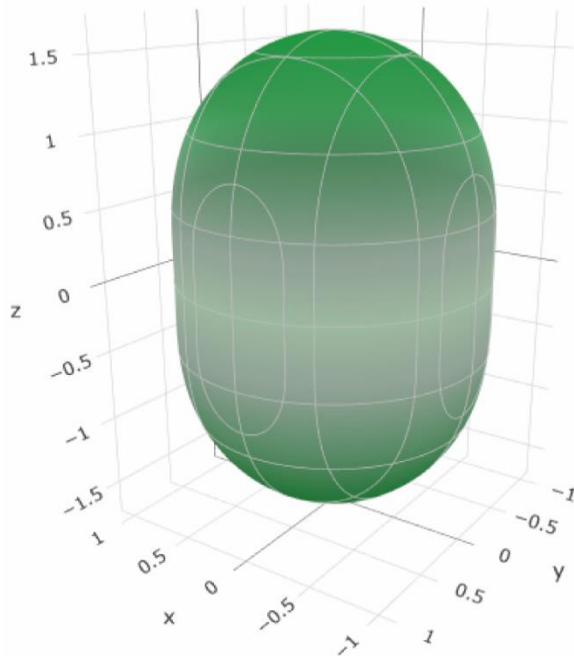
Tableau III.31: Les valeurs d'anisotropie du module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν en fonction de la pression

	Anisotropie				
	0 GPa	15 GPa	20 GPa	25 GPa	50 GPa
B (GPa)	1.952	1.550	1.475	1.414	1.002
G (GPa)	4.244	2.613	2.509	2.455	2.415
E (GPa)	3.364	2.277	2.210	2.179	2.185
ν (GPa)	11.176	5.386	5.007	4.798	4.586

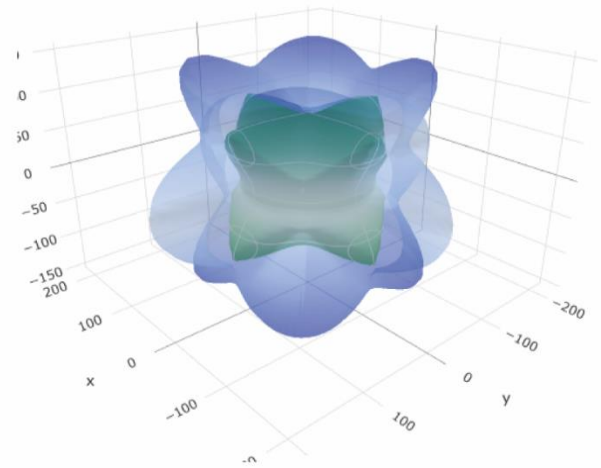
Nous pouvons dire d'après le tableau précédent, que la diminution de l'anisotropie lorsque nous augmentons la pression implique que ces grandeurs varient très peu selon différentes directions surtout le module de compressibilité B.

Les figures suivantes représentent la variation directionnelle pour chaque grandeur élastique avec le changement de la pression

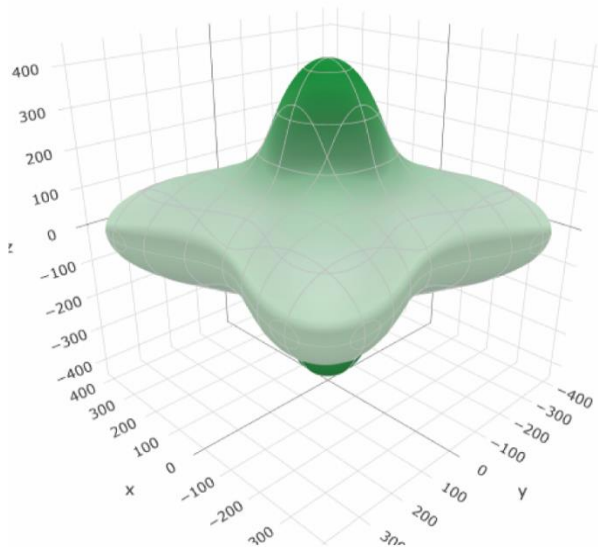
Le module de compressibilité B



Le module de cisaillement G



Le module de Young E



Le coefficient de poisson

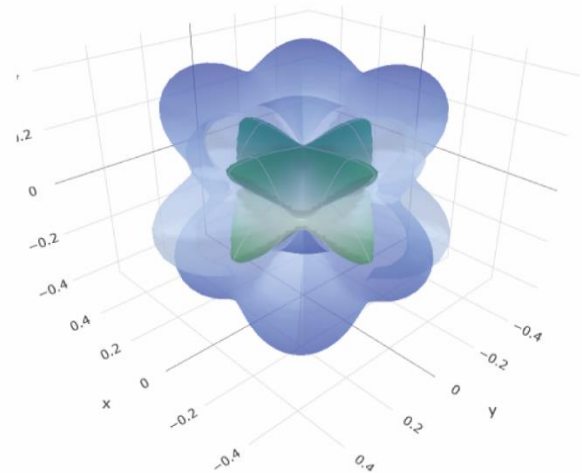
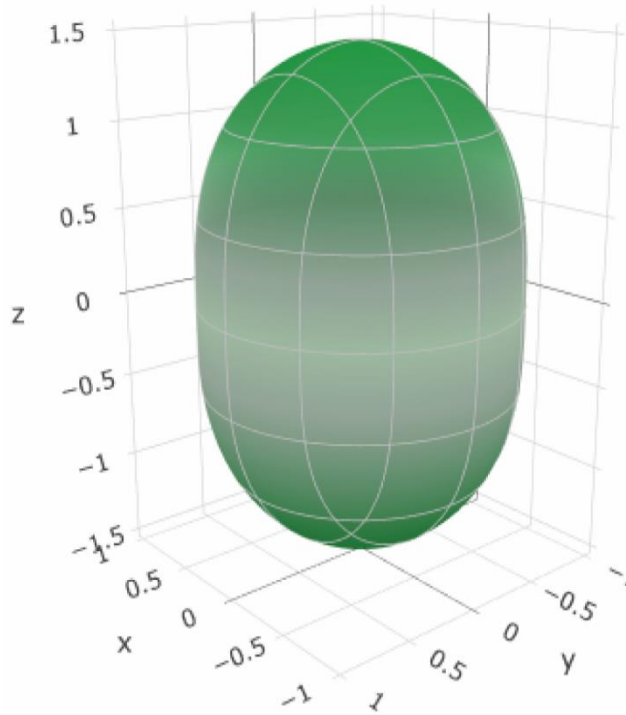
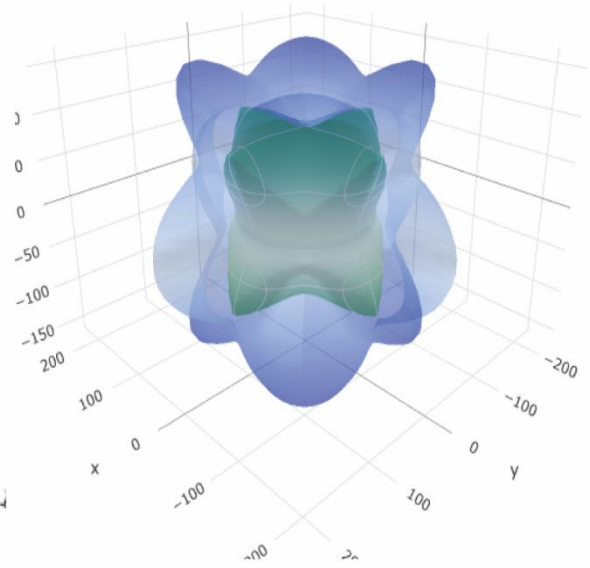
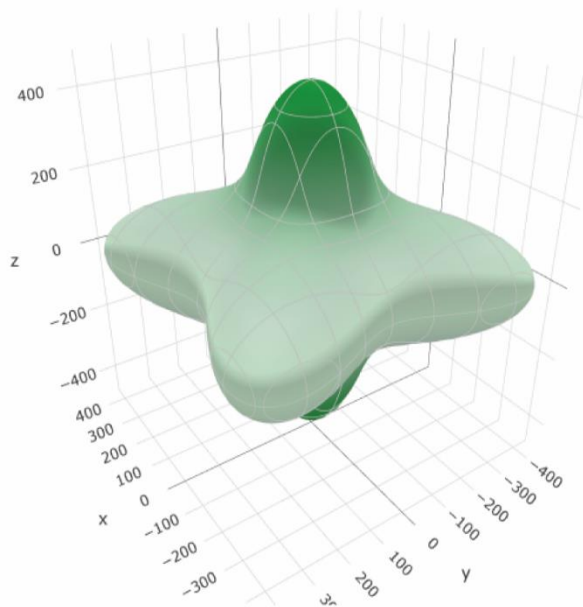


Figure III.28: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 15 GPa

Le module de compressibilité B Le module de cisaillement G Le module de Young E 

Le coefficient de poisson

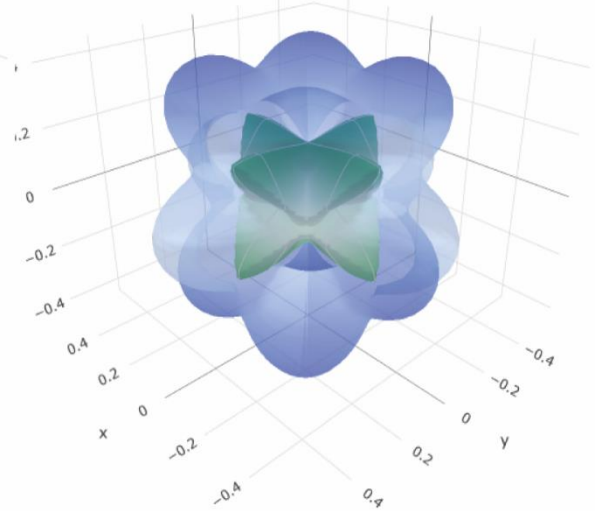
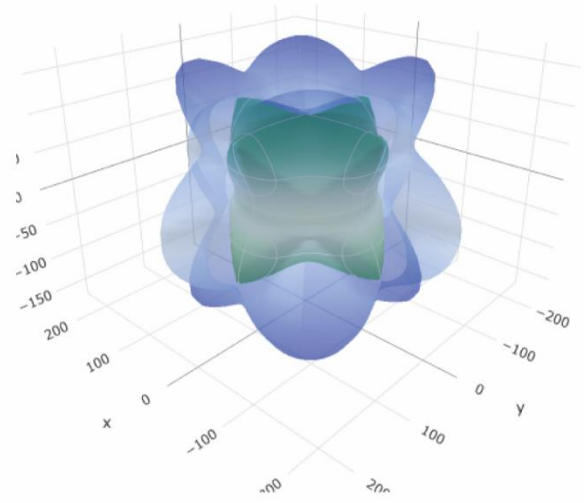
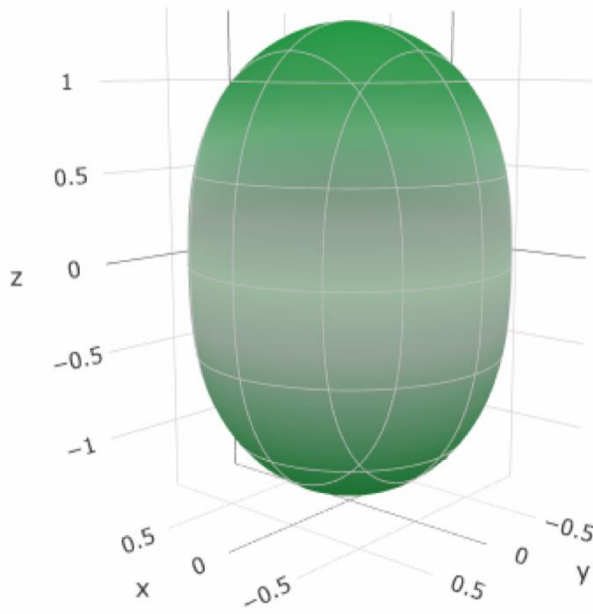


Figure III.29: La variation directionnelle de module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 20 GPa.

Le module de compressibilité B

Le module de cisaillement G



Le module de Young E

Le coefficient de poisson

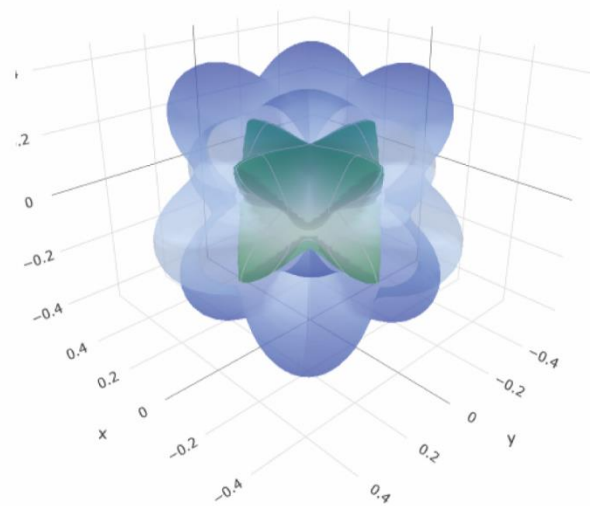
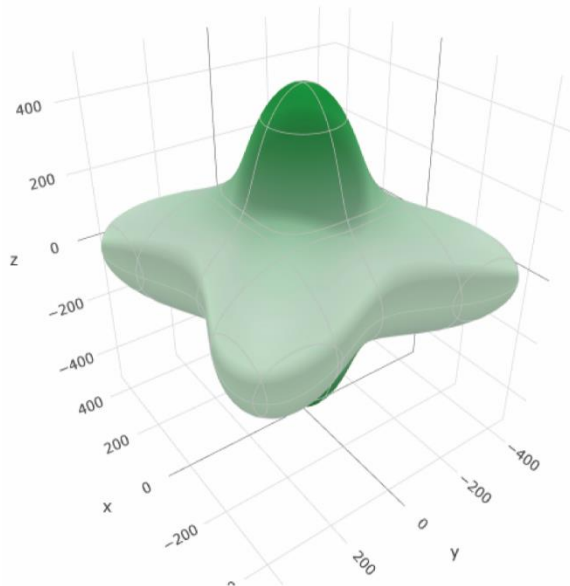
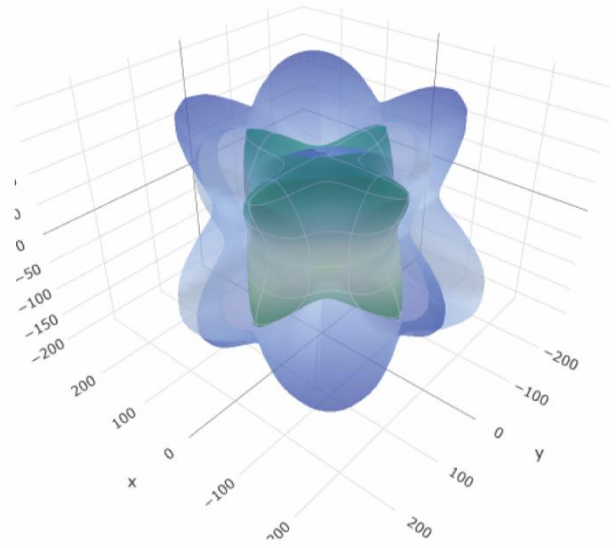
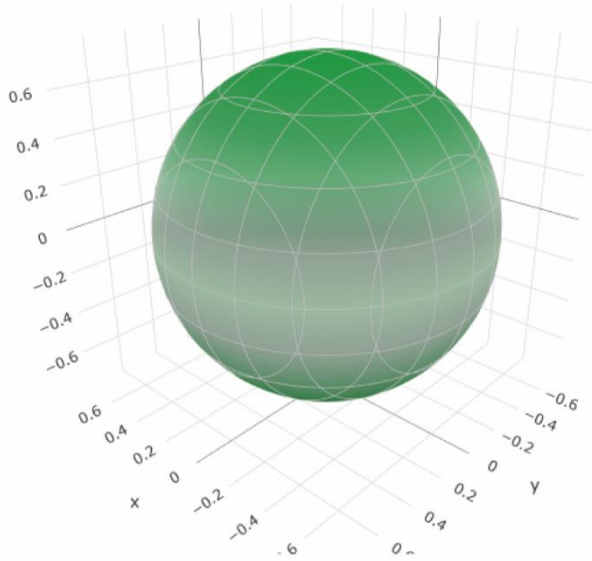


Figure III.30: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 25 GPa

Le module de compressibilité B

Le module de cisaillement G



Le module de Young E

Le coefficient de poisson

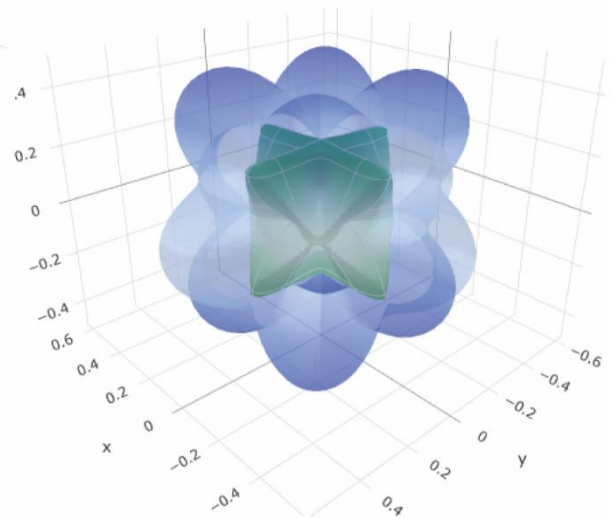
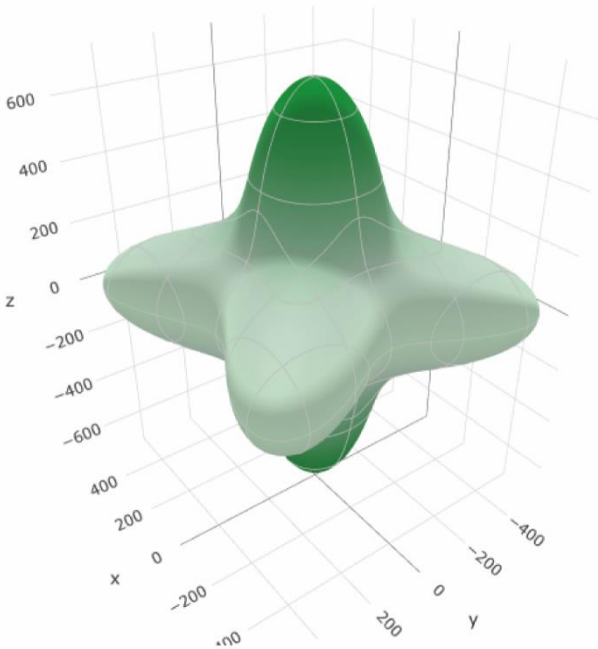


Figure III.31: La variation directionnelle de module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du $Zr_{16}O_{32}$ en fonction de la pression 50 GPa

Nous observons que pour toutes les pressions appliquées, les grandeurs élastiques présentent une surface déformée par rapport à la forme sphérique, à l'exception du module de compressibilité B à une pression de 50 GPa. À cette pression, la forme de la surface est sphérique, ce qui implique que pour une pression supérieure ou égale à 50 GPa, le module de compressibilité est le même dans toutes les directions de l'espace. Cette observation est confirmée par le tableau III.30 où la formule suivante est utilisée : $B_V=B_R=B_H$ [95] (dans la pression 50 GPa le module B est le même pour les 3 approximations).

7. Conclusion

L'étude théorique de la structure tétragonal de zircon (ZrO₂), a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL 17 en utilisant l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé une supercellule (2×2×2)p composé de 16 atomes de zirconium (Zr) et 32 atomes d'oxygène (O). Nous avons vérifié que c'est un matériau isolant en étudiant ses propriétés électroniques, ainsi que sa rigidité en vue de son utilisation dans la fabrication de prothèses dentaires par l'étude des propriétés élastiques.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans cette étude théorique, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et, plus particulièrement, les propriétés élastiques du matériau t-ZrO₂, à la fois sans pression et sous différentes pressions (15, 20, 25, 50) GPa. Pour cela, nous avons utilisé le programme de calcul CRYSTAL17. Notre approche théorique est basée sur SCF-LCAO-DFT-B3LYP.

Afin d'obtenir des résultats précis et de les comparer à d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature, nous avons choisi de travailler avec une supercellule (2×2×2)_p, composée de 48 atomes, avec 16 atomes de zirconium (Zr) et 32 atomes d'oxygène (O). Cette approche nous permet d'obtenir des résultats plus fiables et de mieux comprendre les propriétés du matériau zircone, en particulier ses propriétés élastiques, sous différentes conditions de pression. Ces informations sont essentielles pour évaluer la performance et les caractéristiques du matériau en vue de son utilisation dans des applications prothétiques, telles que la fabrication de prothèses dentaires.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales en déterminant les paramètres géométriques de la cellule primitive ainsi que de la supercellule (2×2×2)_p de zircone. L'objectif était d'obtenir une configuration optimale du système, et nos résultats concordent bien avec les données de la littérature.

Ensuite, nous avons examiné la relaxation et la reconstruction de Zr₁₆O₃₂, et nous avons constaté que la structure subit une relaxation légère. Cela signifie que les atomes de la structure peuvent se déplacer légèrement pour atteindre une configuration d'énergie optimale.

En outre, nous avons effectué une analyse de la structure de bandes d'énergie, et nous avons conclu que la structure tétragonale de Zr₁₆O₃₂ est un isolant à large bande interdite, avec une valeur d'énergie de bande interdite E_g de 5,81 eV à 0 GPa et de 5,37 eV à 50 GPa. Cela signifie qu'après l'application d'une forte pression, le matériau garde son caractère isolant.

En examinant les résultats de l'analyse de la densité d'états (DOS), la densité d'états locale (LDOS) et la densité d'états projetée (PDOS) à 0 GPa, qui montrent que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction

(CBM) sont composés essentiellement des OAs «4d » des atomes de zirconium "Zr" avec une faible participation des OAs des atomes d'oxygènes "O", et la même contribution pour les différentes pressions.

En analysant la population de Mulliken, nous avons calculé l'état d'oxydation et les charges de recouvrement, et nous avons constaté que la liaison dans $Zr_{16}O_{32}$ est de nature iono-covalente.

En étudiant les propriétés élastiques, nous avons constaté que les constantes d'élasticité de $Zr_{16}O_{32}$ ne sont pas faibles à 0GPa, et qu'elles augmentent avec l'augmentation de la pression. Les valeurs obtenues confirment la stabilité mécanique de la structure tétragonale de $Zr_{16}O_{32}$. De plus, nous avons observé une augmentation des grandeurs élastiques avec l'augmentation de la pression.

Parmi ces grandeurs élastiques, nous nous sommes particulièrement intéressés au module de Young (E) en raison de son lien avec la rigidité du matériau par rapport aux tissus naturels. Nous avons constaté que le module de Young augmente avec la pression, confirmant ainsi la rigidité du matériau $Zr_{16}O_{32}$

En ce qui concerne le coefficient de Poisson, nous avons pu confirmer l'existence d'une liaison iono-covalente dans notre matériau, ce qui est cohérent avec nos résultats précédents.

Ces propriétés élastiques jouent un rôle crucial dans la fabrication de prothèses dentaires, car elles déterminent la résistance et la durabilité du matériau utilisé. Les résultats obtenus renforcent l'idée que zircone peut être un choix approprié pour les prothèses dentaires en raison de sa rigidité et de sa stabilité mécanique.

Nos calculs de l'anisotropie indiquent que le matériau présente une anisotropie pour toutes les grandeurs d'élasticité calculées, à l'exception du module de compressibilité à une pression de 50 GPa, où les valeurs sont identiques dans les trois directions (XYZ).

Cela signifie que, dans la plupart des cas, les propriétés élastiques du matériau varient en fonction de la direction dans laquelle les contraintes sont appliquées. Cependant, à une pression de 50 GPa, le matériau devient isotrope en termes de compressibilité

Ces résultats sont importants car ils fournissent des informations précises sur le

comportement du matériau sous différentes pressions et dans différentes directions. Cette connaissance de l'anisotropie des propriétés élastiques est essentielle pour concevoir et fabriquer des prothèses dentaires adaptées, en tenant compte des contraintes mécaniques exercées sur le matériau dans la bouche du patient.

En conclusion, ce travail représente une étape initiale dans la recherche sur le matériau ZrO_2 et ses propriétés prothétiques. Il est important de poursuivre cette étude avec des recherches supplémentaires, notamment sur la stabilisation de ZrO_2 avec 3% d' Y_2O_3 , ainsi que d'autres dopants de stabilisation tels que le Mg. De plus, il serait intéressant de mener des études similaires sur d'autres matériaux prothétiques couramment utilisés.

En somme, ce travail représente une base solide pour de futures recherches dans ce domaine, ouvrant la voie à de nouvelles découvertes et à l'amélioration continue des matériaux utilisés en prothèse dentaire.

Les Références

- [1] A. Della Bona, O. E. Pecho, et R. Alessandretti, « Zirconia as a Dental Biomaterial », *Materials (Basel)*, vol. 8, no 8, p. 4978-4991 2015
- [2] Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, et J. Liu, « Influence of oxygen vacancy compensation on the structure, electronic and mechanical properties of yttrium stabilized tetragonal zirconia », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 135, p. 106082, 2021
- [3] R. A. Bapat et al., « Review on synthesis, properties and multifarious therapeutic applications of nanostructured zirconia in dentistry », *RSC Advances*, vol. 12, no 20, p. 12773-12793, 2022
- [4] « les-dents », *Les Dents : Pr. LAKOUICHMI, Pr.M.D. EL AMRANI ,Dr. A. MARGHADI , Université de CADI AYYAD- Faculté de médecine de Pharmacie-Marrekech*
- [5] M. L. Luyer, « Évolution dentaire dans les populations humaines de la fin du Pléistocène et du début de l'Holocène (19000 – 5500 cal. BP): une approche intégrée des structures externe et interne des couronnes pour le Bassin aquitain et ses marges », thèse 2016 p. 15.16.
- [6] M. Conti, « La stratification des résines composites sur dents antérieures », thèse 2010. p. 17.
- [7] C. Dean, « How the microstructure of dentine can contribute to reconstructing developing dentitions and the lives of hominoids and hominins », *Comptes Rendus Palevol*, vol. 16, no 5-6, p. 557-571, 2017
- [8] K. Vallaey, V. Chevalier, et R. Arbab-Chirani, « Traumatisme dentaire ».
- [9] O. Aissani, Z. Badji, N. Benziadi, W. Kaddaoui, M. Lekehal, et A. Messaadia, « LE RISQUE INFECTIEUX EN PROTHÈSE DENTAIRE », thèse, 2019.
- [10] Porter une prothèse dentaire amovible. s.l. : Centre de littérature en santé de CHUM , 2022. Vol. 4005 724,, P(01). [11] Darmon, Jimmy. Manuel de prothèse dentaire . . 2020. P(07).
- [12] https://www.idweblogs.com/edentement-total/interet-coiffes-telescopiques-prothese-amovible-complete-implanto-retendue-pacir-maxillaire-2/coiffes_telescopiques_pacir_15d/ (consulté le 21 mars 2023).
- [13] « Les prothèses amovibles ». <http://www.dentistes-flach.fr/pathologies-dentaires/traitements-realises-au-cabinet/prothese-amovible.html> (consulté le 21 mars 2023).

- [14] N. Frédéric, « Haute Autorité de santé », p. 04, 2019.
- [15] A. Derbal, N. Djerred, I. Halaimia, S. Hamadi, S. Horri, et Zenati (promotric), « LES RECONSTITUTIONS CORONAIRES PARTIELLES EN PROTHESE CONJOINTE »thèse, 2018.
- [16] L. Mattei, « Le recouvrement cuspidien : pourquoi, quand, comment ? »,thèse p. 13, . 2019.
- [17] ufsbd. Fiche Conseil : PROTHÈSES DENTAIRES : UN LARGE CHOIX :UNION FRANCAISE POUR LA SANTE BUCCO-. UNION, FRANCAISE POUR LA SANTE BUCCO-DENTAIRE (ufsbd).
- [18] Centre Dentaire Olympique. <https://dentalolympic.com/couronnes-dentaires/> (consulté le 21 mars 2023).
- [19] <https://www.lecourrierdudentiste.com/lepatient/blog/inlay-et-onlay-options-dobturation-indirectes.html> (consulté le 15 avril 2023).
- [20] The Dentalist | FRENCH DOCTOR, 28 décembre 2013. <http://thedentalist.fr/quest-ce-quune-endo-couronne/> (consulté le 21 mars 2023).
- [21] <https://www.elone-clinic.com/histoires-facettes-dentaires.html> (consulté le 21 mars 2023).
- [22] . <https://www.laboratoire-medident.fr/blog/couronnes-dentaires-toutes-les-sortes-et-leurs-avantages-n109> (consulté le 17 avril 2023).
- [23] Laboratoire 3D Dental Impression. <https://www.laboratoire3ddi.com/produit/couronne-ceramo-metallique/> (consulté le 21 mars 2023).
- [24] Bücco - Guide des soins,. <https://www.guidedessoins.com/couronnes-dentaires/> (consulté le 21 mars 2023).
- [25] Didier, « Couronnes dentaires », Dr Simon DAVID. <https://dr-david-simon.chirurgiens-dentistes.fr/couronnes-dentaires-thiais/> (consulté le 21 mars 2023).
- [26] S. Viennot, G. Malquarti, Y. Allard, et C. Pirel, « Différents types de bridges », EMC - Odontologie, vol. 1, no 2, p. 107-140,2005,
- [27] B. Théra, « Evaluation des besoins en prothèse dentaire au Centre Hospitalier Universitaire d'Ododnto-Stomatologie de Bamako: à propos de 400 cas' », thèse p. 51, 2015.
- [28] Centre Dentaire Place de Clichy, <https://centredentaireclichy.com/bridge-dentaire-fiable-et-bientot-100-rembourse/> (consulté le 27 mars 2023).

- [29] <https://www.elcedrobarcelona.com/traitements/implant-dentaire/prothese-dentaire-sur-implant/> (consulté le 24 juin 2023).
- [30] J. Z. Shen et T. Kosmač, « Chapter 1 - Introduction », in *Advanced Ceramics for Dentistry*, J. Z. Shen et T. Kosmač, Éd., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, p. 1-4.
- [31] B. Lee et al., « Boron nitride nanoplatelets as reinforcement material for dental ceramics », *Dental Materials*, vol. 36, no 6, p. 744-754, 2020,.
- [32] P. Compain, « Comportement des matériaux prothétiques dentaires en solution saline - approche expérimentale », thèse, 2010.
- [33] J.-M. Poujade, C. Zerbib, et D. Serre, « Céramiques dentaires », *EMC - Dentisterie*, vol. 1, no 2, p. 101-117, 2004,
- [34] K. Abdallah, A. Aliouane, et D. Djeghali, « LES RESTAURATIONS CERAMOCERAMIQUES », thèse, 2020,
- [35] M. Helfer, « Étude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle », thèse, 2012.
- [36] GODFROY, Julie. Céramo- métalliques ou céramo- céramiques: influence sur le taux de fractures . s.l. : Université de RENNES sous le sceau de l'Université Bretagne Loire, 2018, P(14), 2018. P(14).
- [37] R. Bermes-Klaine, « La fabrication assistée par ordinateur en prothèse », thèse 2013.
- [38] A. Macario, « Assemblage des céramiques: analyse au travers de la littérature actuelle et d'un cas clinique » thèse,
- [39] J. R. Kelly, « Dental Ceramics: What Is This Stuff Anyway? », *The Journal of the American Dental Association*, vol. 139, p. S4-S7, 2008
- [40] J. Godfroy, « Céramo-métalliques ou céramo-céramiques: influence sur le taux de fractures » thèse,
- [41] R. Galante, C. G. Figueiredo-Pina, et A. P. Serro, « Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review », *Dental Materials*, vol. 35, no 6, p. 825-846, 2019.
- [42] D. Michel, « Matériaux céramiques Structure et propriétés », vol. 91, 1997.
- [43] C. Piconi et G. Maccauro, « Zirconia as a ceramic biomaterial », *Biomaterials*, vol. 20, no 1, p. 1-25, 1999.

- [44] Y. Liao et al., « Survey of the mechanical and physical behaviors of yttria-stabilized zirconia from multiple dental laboratories », *JADA Foundational Science*, vol. 2, p. 100018, 2023.
- [45] Y. Alfawaz, « Zirconia Crown as Single Unit Tooth Restoration: A Literature Review », *The Journal of Contemporary Dental Practice*, vol. 17, no 5, p. 418-422, 2016.
- [46] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti, et L. Raffaelli, « An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications », *Journal of Dentistry*, vol. 35, no 11, p. 819-826, 2007.
- [47] <https://www.minmetalseast.com/product/adiabaticmaterials/Advanced%20Ceramics/zirconia-powder-zro2.html> (consulté le 25 juin 2023).
- [48] J. Kelly et I. Denry, « Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview☆ », *Dental Materials*, vol. 24, no 3, p. 289-298, 2008.
- [49] C. Gautam, J. Joyner, A. Gautam, J. Rao, et R. Vajtai, « Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications », *Dalton Trans.*, vol. 45, no 48, p. 19194-19215, 2016.
- [50] Y. MAHIAT (Prothésiste) La zircone : cette méconnue, *Recherche*, 2006. Vol. Stratégie prothétique février 2006, p 56
- [51] « Ceramic and glass materials: structure, properties and processing », *Choice Reviews Online*, vol. 46, no 03, p. 46-1502-46-1502, 2008 .
- [52] F. Qunbo, W. Fuchi, Z. Huiling, et Z. Feng, « Study of ZrO₂ phase structure and electronic properties », *Molecular Simulation*, vol. 34, no 10-15, p. 1099-1103, 2008.
- [53] R. Zhao, X. Liu, H. Li, L. Song, et J. Ma, « Stronger and tougher nanosized dense ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by sinter-HIP », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43, no 5, p. 2282-2288, 2023,
- [54] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunel, I M. Causà,.. *CRYSTAL 17 USER4S MANUAL* , 2018. p 324.
- [55] N. Smadja, « Implant zircone : propriétés et indications ».
- [56] B. Králik, E. K. Chang, et S. G. Louie, « Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia », *Phys. Rev. B*, vol. 57, no 12, p. 7027-7036, s 1998,

- [57] X.-S. Zhao, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, et J.-Y. Shen, « Elastic properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO₂ from first-principles calculations », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, no 1, p. 13-17, août 2011
- [58] E. Y. Fogaing, Y. Lorgouilloux, M. Huger, et C. P. Gault, « Young's modulus of zirconia at high temperature », *J Mater Sci*, vol. 41, no 22, p. 7663-7666, 2006
- [59] Y. Zhang, « Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent », *Dental Materials*, vol. 30, no 10, p. 1195-1203, 2014
- [60] V. Tabardel, « La zircone dans tous ses états: le point sur les évolutions des matériaux et procédures » thèse, 2020.
- [61] I. Denry et J. Kelly, « State of the art of zirconia for dental applications », *Dental Materials*, vol. 24, no 3, p. 299-307, 2008.
- [62] W. J. Tropf et M. E. Thomas, « Yttrium Oxide (Y₂O₃) », in *Handbook of Optical Constants of Solids*, Elsevier, 1998, p. 1079-1096.
- [63] M. Scarafagio, « Élaboration et caractérisation de couches nanométriques d'oxyde d'yttrium dopées terres rares pour les technologies quantiques », thèse 2019.
- [64] [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_d%27yttrium\(III\)&oldid=190904067](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_d%27yttrium(III)&oldid=190904067), Consulté le: 28 avril 2023
- [65] A. Bartos, K. P. Lieb, M. Uhrmacher, et D. Wiarda, « Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy », *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 49, no 2, p. 165-169, 1993,
- [66] M. Ghatee, M. H. Shariat, et J. T. S. Irvine, « Investigation of electrical and mechanical properties of 3Y-TZP/Cubic zirconia solid electrolytes with composite structure prepared by near net shape forming », *Solid State Ionics*, vol. 180, no 11-13, p. 904-909, 2009,
- [67] J. Luo et R. Stevens, « Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics », *Ceramics International*, vol. 25, no 3, p. 281-286, 1999,
- [68] « Lumière sur la zircone 3y-tzp utilisée en implantologie orale : étude de la relation entre la microstructure et la durabilité ».
- [69] G. Antonius, « Calculs ab initio de structures électroniques et de leur dépendance en température avec la méthode GW », thèse, 2015,
- [70] F. Bouamara, « Etude théorique des propriétés structurales, électronique et magnétiques des agrégats de rhodium RHN et adhésés sur les couches minces de l'oxyde d'étain SnO₂ (110) », thèse, 2014.

- [71] V. Fock, « Neherungsmethode zur Lusung des quantenmechanischen Mehrk rperproblems », Z. Physik, vol. 61, no 1-2, p. 126-148, 1930..
- [72] R. G. Woolley et B. T. Sutcliffe, « Molecular structure and the born—Oppenheimer approximation », Chemical Physics Letters, vol. 45, no 2, p. 393-398, 1977,
- [73] J. C. Slater, « Atomic Shielding Constants », Phys. Rev., vol. 36, no 1, p. 57-64, 1930,
- [74] P. Kireev, La Physique Des Semiconducteurs.  ditions Mir, 1975.
- [75] K. W. H. Stevens, « Exchange interactions in magnetic insulators », Physics Reports, vol. 24, no 1, p. 1-75, 1976.
- [76] V. Trinite, « Etude théorique des phases du titane », th ese, 2007, p. 08.
- [77] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », Math. Proc. Camb. Phil. Soc., vol. 23, no 5, p. 542-548, 1927
- [78] H. Kragh, « The Genesis of Dirac's Relativistic Theory of Electrons », Archive for History of Exact Sciences, vol. 24, no 1, p. 31-67, 1981.
- [79] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », Phys. Rev., vol. 136, no 3B, p. B864-B871, 1964.
- [80] L. R. Domingo, M. R os-Gutiérrez, et P. Pérez, « Applications of the Conceptual Density Functional Theory Indices to Organic Chemistry Reactivity », Molecules, vol. 21, no 6, p. 748, 2016 .
- [81] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev., vol. 140, no 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [82] L. J. Sham et W. Kohn, « One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas », Phys. Rev., vol. 145, no 2, p. 561-567, 1966.
- [83] R. G. Parr, « Density Functional Theory of Atoms and Molecules », in Horizons of Quantum Chemistry, K. Fukui et B. Pullman,  d., in Académie Internationale Des Sciences Mol culaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science. Dordrecht: Springer Netherlands, 1980, p. 5-15.
- [84] A. D. Becke, « A new mixing of Hartree—Fock and local density-functional theories », The Journal of Chemical Physics, vol. 98, no 2, p. 1372-1377, 1993.
- [85] R. S. Mulliken, « Electronic Population Analysis on LCAO—MO Molecular Wave Functions. I », The Journal of Chemical Physics, vol. 23, no 10, p. 1833-1840, 1955.
- [86] Elastic constants and their measurement - Edward Schreiber; Orson L. Anderson; Naohiro Soga: 9780070556034 - AbeBooks.

- [87] Matériaux : Tome 1, Propriétés, applications et conception Télécharger, Lire PDF - PDF Free Download. Consulté le: 26 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur:
- [88] S. P. Haanappel et R. Akkerman, « Shear characterisation of uni-directional fibre reinforced thermoplastic melts by means of torsion », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 56, p. 8-26, 2014.
- [89] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, et A. Gicquel, « Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges », *Comptes Rendus Physique*, vol. 14, no 2-3, p. 169-184, 2013.
- [90] M. GARADI Fatima, « Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux skutterudites $CoX_3(X : P ; As ; Sb)$ », mémoire, 2020.
- [91] BOUCHERIT Fatma Zohra et TEFFAT Ahlem, « Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux, comparaison avec le silicium massif », mémoire, 2020.
- [92] « W. Voigt, *Lehrbuch der Crystallphysik*: Taubner, Leipzig (1928). »
- [93] « Reuss A, *Agnew Z. Math Meth* 9, 55 (1929). ».
- [94] « Hill, R., The elastic behavior of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952. 65(5): p.349. », *Journal of Applied Research and Technology. JART*, vol. 15, no 5, p. 449-453, oct. 2017.
- [95] T. Djaafri et al., « Study of the ground-state magnetic ordering, magnetic and optoelectronic properties of (Lenaite) $AgFeS_2$ in its chalcopyrite structure », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 493, p. 165730, 2020.
- [96] N. Bouchelarem, « Etude théorique de l'effet des sites vacants réguliers sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde d'étain (SnO_2). », mémoire, 2015.
- [97] « CRYSPLOT ». <http://crysplot.crystalsolutions.eu/> (consulté le 25 mai 2023).
- [98] « OriginLab - Origin and OriginPro - Data Analysis and Graphing Software ». <https://www.originlab.com/> (consulté le 25 mai 2023).
- [99] R. Gaillac, P. Pullumbi, et F.-X. Coudert, « ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 28, no 27, p. 275201, 2016,
- [100] A. P. Klishin, Yu. A. Abzaev, S. V. Rudnev, V. I. Vereschagin, et B. S. Semukhin, « Structural Phase Changes in Nanocrystalline Disperse Systems $ZrO_2(CaO)$ During

Firing Under the Action of a Constant Magnetic Field », Russ Phys J, vol. 60, no 3, p. 529-536, 2017.

[101] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, et C. Coddet, « Structural and electronic properties of zirconia phases: A FP-LAPW investigations », Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 9, no 6, p. 1006-1013, 2006,

[102] M. Allal, « Etude des propriétés physiques fondamentales du semi-conducteur ZnSnP2 », mémoire, 2018.

[103] M. A. Nazir et al., « Electronic, optical and elastic properties of cubic zirconia (c-ZrO₂) under pressure: A DFT study », Physica B: Condensed Matter, vol. 604, p. 412462, 2021,

[104] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y.-N. Xu, et W. Y. Ching, « Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂ », Phys. Rev. B, vol. 49, no 8, p. 5133-5142, 1994,

[105] E. H. Kisi et C. J. Howard, « Elastic Constants of Tetragonal Zirconia Measured by a New Powder Diffraction Technique », Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, no 6, p. 1682-1684, 2005,

[106] G. Fadda, L. Colombo, et G. Zanzotto, « First-principles study of the structural and elastic properties of zirconia », Phys. Rev. B, vol. 79, no 21, p. 214102, 2009,

[107] P. Singh, S. Sharma, S. Kumari, V. K. Saraswat, D. Sharma, et A. S. Verma, « Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of CuGaTe₂ », Semiconductors, vol. 51, no 5, p. 679-687, 2017.

[108] S. F. Pugh, « XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals », The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 45, no 367, p. 823-843, 1954.

[109] Y. Larabi, « Étude de l'anisotropie élastique et des propriétés de l'anisotropie élastique et des propriétés électroniques électroniques de la chalcopyrite de la chalcopyrite de la chalcopyrite CuInS₂ », mémoire, 2021.

[110] J. Nordmann, M. Aßmus, et H. Altenbach, « Visualising elastic anisotropy: theoretical background and computational implementation », Continuum Mech. Thermodyn., vol. 30, no 4, p. 689-708, 2018.