

Analyse du TlBr

Id: mp-568560

Thibault Fievez

17 mars 2021

1 Introduction

Ce rapport a pour but d'analyser la structure du TlBr (Thallium(I) bromide), un composé utilisé à température ambiante pour la détection de rayons X, gamma, et lumière bleue. Le Thallium est aussi un poison très potent (le contact avec la peau suffit) et difficilement détectable. Ainsi il a déjà été utilisé comme tel.

2 La structure Cristalline

Le TlBr possède une structure cristalline de type cubique face centrée, quand à son groupe spatial, il est défini comme suit avec la notation d'Hermann Mauguin : $Fm\bar{3}m[225]$ et de groupe ponctuel $m\bar{3}m$. On peut voir sur la figure 2 que la maille primitive contient deux atomes, un seul atome de Br (Bore) ici représenté en rouge et un atome de Tl (Thallium) en orange.

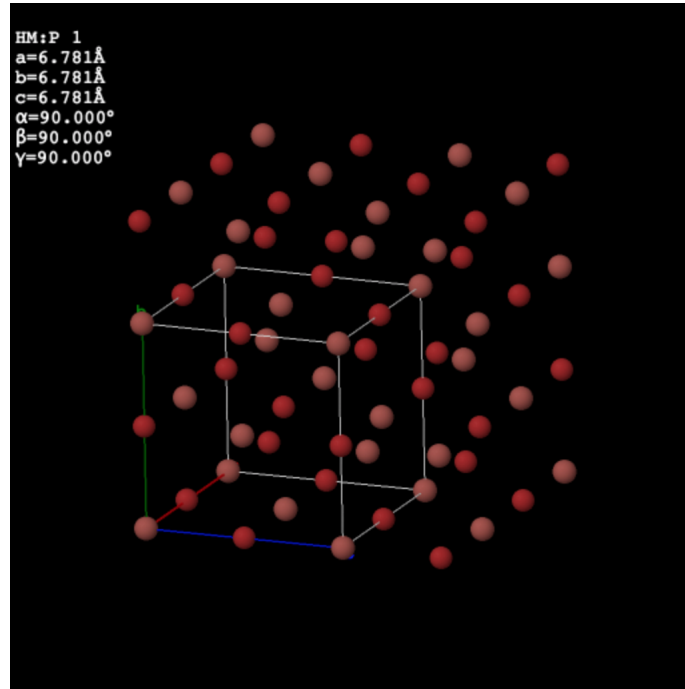


FIGURE 1 – Maille conventionnelle

Comme la structure est un cubique face centrée, on peut remarquer sur les figures 1 que la distance inter atomique dans les trois directions a, b, c est toujours la même et sera donc appelée $L=6.781 \text{ \AA}$ dans la suite de ce rapport. En outre les angles entre les vecteurs de base de la maille primitive sont aussi tous les mêmes et valent 60 degrés, c'est donc une maille trigonale. En travaillant sur cette maille primitive (figure 2) on peut décrire les différents vecteurs de bases :

$$a_1 = L(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$a_2 = L(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

$$a_3 = L(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

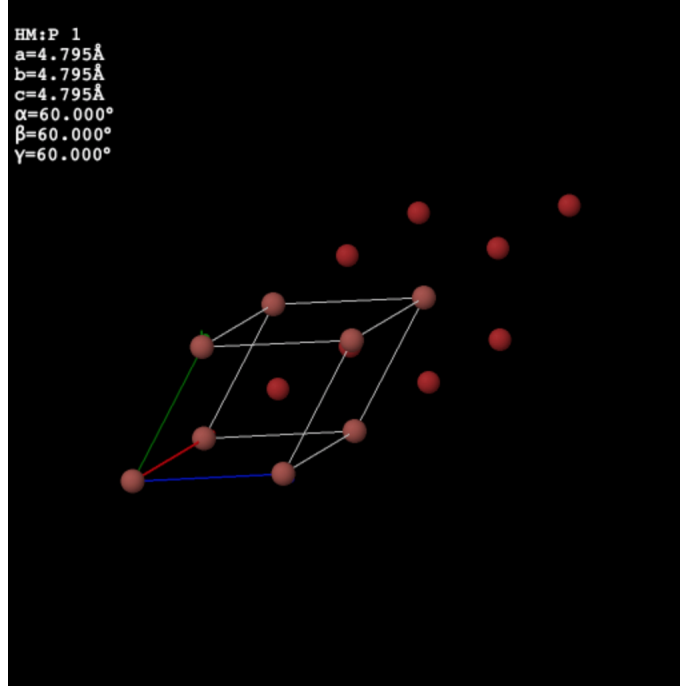


FIGURE 2 – Maille Primitive

On peut donc calculer le volume de cette maille $\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$, Ce qui donne $\Omega = L(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \cdot L^2(-\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) = \frac{L^3}{4} = 77.951 \text{Å}^3$. Ce qui correspond bien aux données disponibles sur le site Material Project.

On peut maintenant déterminer le réseau réciproque :

$$\begin{aligned} a_1^* &= \frac{2\pi}{\Omega} (a_2 \times a_3) = \frac{2\pi}{L} (-1, 1, 1) \\ a_2^* &= \frac{2\pi}{\Omega} (a_3 \times a_1) = \frac{2\pi}{L} (1, -1, 1) \\ a_3^* &= \frac{2\pi}{\Omega} (a_1 \times a_2) = \frac{2\pi}{L} (1, 1, -1) \end{aligned}$$

On peut donc calculer le volume du réseau réciproque $\Omega^* = a_1^* \cdot (a_2^* \times a_3^*)$, Ce qui donne $\Omega^* = \frac{4(2\pi)^3}{L^3} = 3.182^{-3}$.

3 Symétrie

Dans cette section, 3 différentes symétries seront présentées à partir de la maille conventionnelle pour plus de lisibilité. De plus lorsque x,y,z sont mentionnés, ils sont implicitement et respectivement alignés avec les vecteurs de base a,b,c.

3.1 Axe de rotation d'ordre 4

Ceci est l'élément de symétrie n°7 du fichier CIF. On peut sur ce graphe distinguer un axe de rotation d'ordre 4 aligné avec la droite modale $[0,1,0]$ passant par l'origine. Tout atome situé en (x,y,z) est donc renvoyé sur un atome semblable en $(-z,y,x)$. Cette symétrie a donc la matrice suivante qui lui est associée.

$$S_7 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

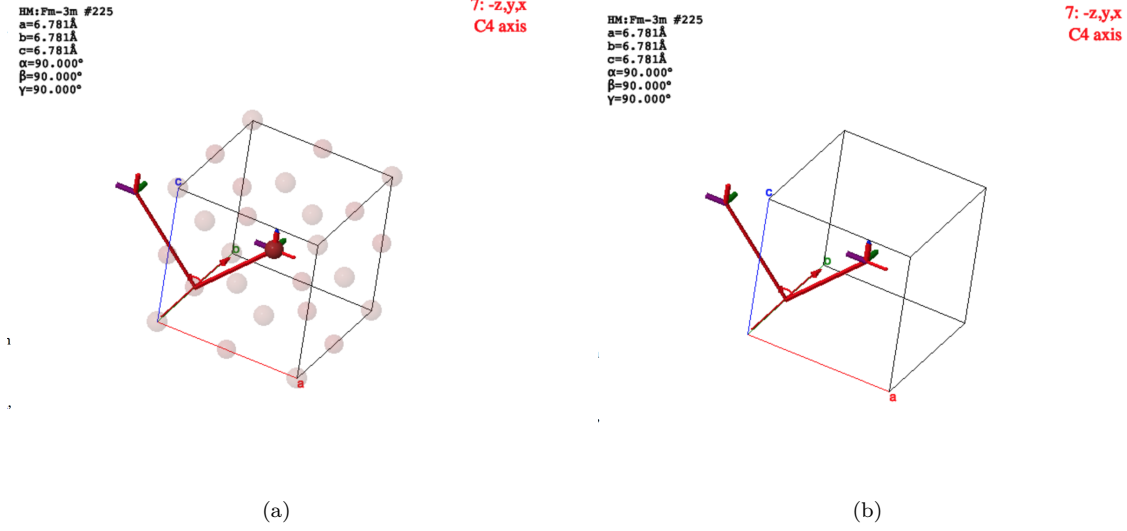


FIGURE 3 – Axe de symétrie d'ordre 4 de direction $[1,0,0]$ appliqué à un atome de Bore (Br) initialement placé en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Sur la figure 3 , il est possible de visualiser son application sur un atome de Bore (Br) initialement placé en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui finit en $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ce qui revient à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la maille adjacente.

3.2 Roto Inversion

Ceci est l'élément de symétrie n°32 du fichier CIF. On peut sur ce graphe distinguer un axe de rotation d'ordre 4 aligné avec la droite modale $[0,0,-1]$ passant par l'origine ainsi qu'un centre d'inversion en $(0,0,0)$, l'origine. Tout atome situé en (x,y,z) est donc renvoyé sur un atome semblable en $(y,-x,-z)$. Cette symétrie a donc la matrice suivante qui lui est associée.

$$S_{32} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Sur la figure 4 , il est possible de visualiser son application sur un atome de Thallium (Tl) initialement placé en $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ qui finit en $(0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ ce qui revient à $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la maille adjacente.

3.3 Plan miroir $(-\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0)$

Ceci est l'élément de symétrie n°28 du fichier CIF. On peut sur ce graphe distinguer un plan miroir perpendiculaire a la direction $[-\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0]$ passant par l'origine. Tout atome situé en (x,y,z) est donc renvoyé sur un atome semblable en (y,x,z) . Cette symétrie a donc la matrice suivante qui lui est associée.

$$S_{28} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Sur la figure 5 , il est possible de visualiser son application sur un atome de Thallium (TL) initialement placé en $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ qui finit en $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

4 Diffraction par rayon X

En utilisant la loi de Bragg on peu retrouver les pics de diffractions caractérisés par l'angle 2θ :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

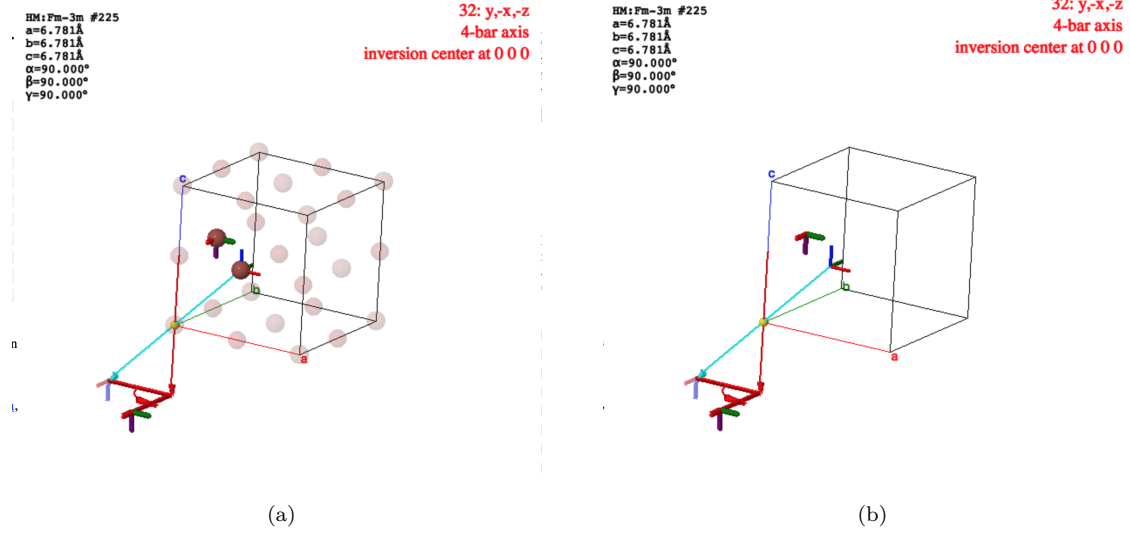


FIGURE 4 – Roto inversion d'ordre 4 aligné avec la droite modale $[0,0,-1]$ appliquée à un atome de Thallium (Tl) initialement placé en $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

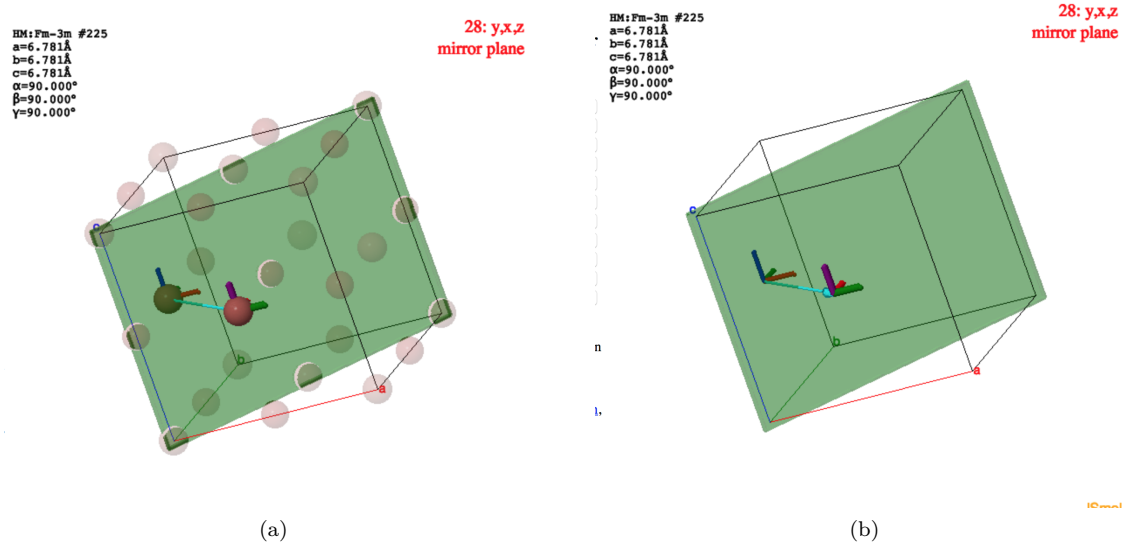


FIGURE 5 – Plan miroir perpendiculaire a la direction $[-\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0]$ appliqué à un atome de Thallium (Tl) initialement placé en $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

Avec λ la longueur d'onde des rayons utilisés ($\lambda = 1.54060\text{\AA}$) et d_{hkl} la distance inter planaire pour la famille des plan (hkl) défini de la manière suivante :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{v}|} \quad (2)$$

Sachant que

$$\vec{K} = ha_1^* + ka_2^* + la_3^* \quad (3)$$

ce qui donne dans notre cas $\vec{K} = \frac{2\pi}{L} \cdot (k+l-h, h-k+l, h+k-l)$ et donc $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{L} \cdot \sqrt{3(h^2 + k^2 + l^2) - 2(hk + kl + hl)}$.

Comme on est en présence que d'un seul atome dans la maille primitive on a $\sin\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2L} \sqrt{3(h^2 + k^2 + l^2) - 2(hk + kl + hl)}$

On peut aussi définir les coordonnées réduites des différents atomes dans la maille primitive :

$$r_{Tl} = (0, 0, 0)$$

$$r_{Br} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Or l'intensité des pics de diffraction est proportionnel au carré du module du facteur de structure de maille défini comme $S_K = \sum_j f_j(K) e^{iK \cdot r_j}$ On a donc dans ce cas ci :

$$S_K = f_{Tl}(K) + f_{Br}(K) \cdot e^{i\pi(h+k+l)}$$

On peut approximer de manière générale $f_i(K)$ par le numéro atomique de i.

Cela nous donne $S_K = 81 + 5e^{i\pi(h+k+l)}$

(h, k, l)	θ	2θ	$O(i)$
$(1, 0, 0), (0, 1, 0)...$	11.34°	22.69°	5776
$(1, 1, 0)(1, 0, 1)...$	13.1319°	26.264°	7396
$(2, 1, 1), (1, 2, 1)...$	18.741°	37.482°	7396

TABLE 1 – Raie de Diffractions

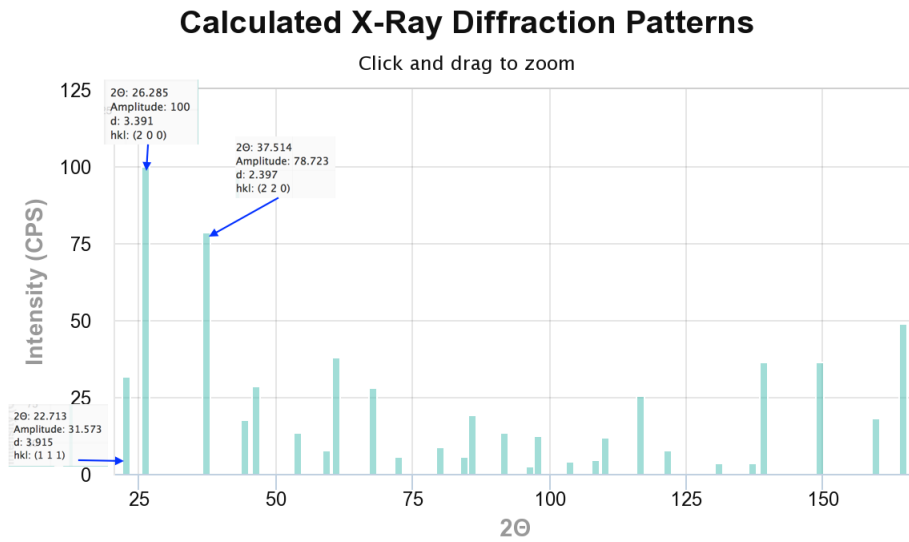


FIGURE 6 – X-Ray Diffraction Pattern

Le fait que les indices (h,k,l) ne correspondent pas est simplement dû au choix réalisé sur le site Material Project de travailler en maille conventionnelle tandis que les calculs de ce rapport se basent sur la maille primitive. De plus, on pourrait s'attendre à avoir un pic de même amplitude pour (1,1,0) et (2,1,1) (voir tableau 1) or ce n'est pas le cas, simplement l'intensité des pics s'amointrissent au fur et à mesure qu'on augmente l'angle θ .

5 Structure de Bandes électroniques

Grâce à la structure de bandes électroniques (figure 7) tirée du site Material Project, on remarque la présence d'un Band Gap de plus de 1.5 eV (2.2965 eV), ce qui indique que le matériau est un isolant électrique.

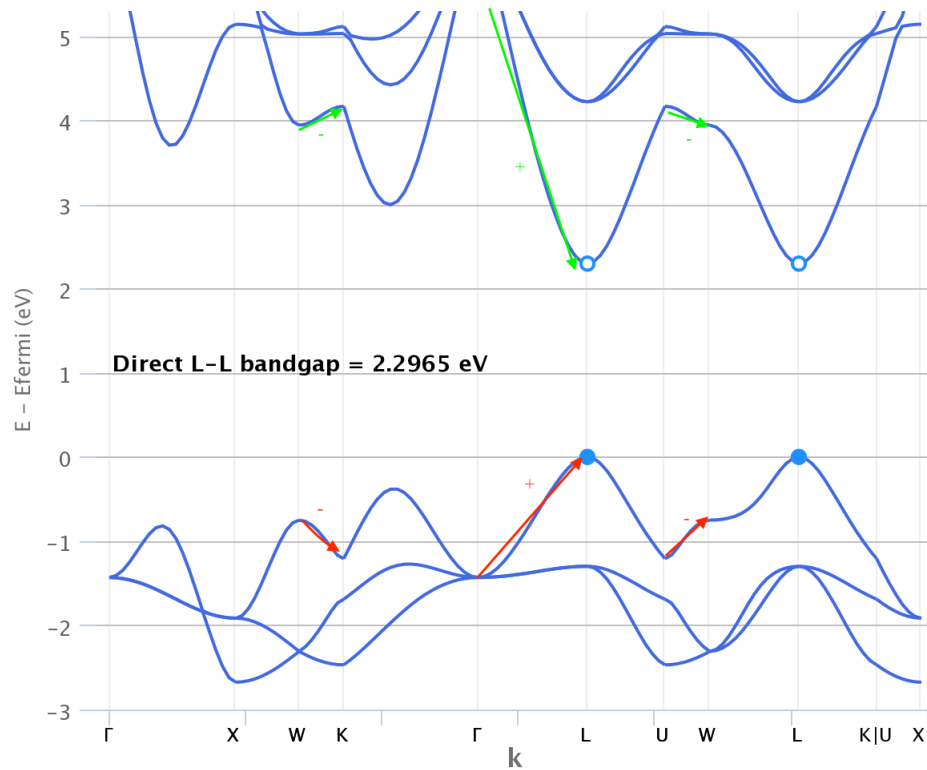


FIGURE 7 – Bandes électroniques

La bande de valence est notée (2 1) sur le site de Material Project, cette dernière présente la dispersion la plus grande dans la direction $\Gamma - L$ (+) et la moins grande dans la direction $W - K$ et $U - W$ (-), tandis que la bande de conduction notée (3 1) dans sur le site de Material Project présente la dispersion la plus grande aussi dans la direction $\Gamma - L$ (+) et la moins grande dans la direction $W-K$ et $U-W$ également (-).

6 Bibliographie

- Basé sur un travail/caneva réalisé par M.G. Riganese.2017-2018
- J.C. Charlier. Physique Quantique - Lecture 4. LFSAB1203, 2015-2016.
- Jmol Crystal Symmetry Explorer. URL : <https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jsmol/jcse/explore.htm>.
- Materials Project. URL : <http://www.materialsproject.org>.
- Wikipédia. URL : [https://en.wikipedia.org/wiki/Thallium\(I\)_bromide](https://en.wikipedia.org/wiki/Thallium(I)_bromide).