

## Morphologie et propriétés optiques des phosphures de fer et de nickel FeP et Ni<sub>2</sub>P

par BERNARD CERVELLE, FABIEN CESBRON, CHRISTIAN DESNOYERS, MADELEINE GASPERIN,  
Laboratoire de minéralogie et cristallographie, ass. au C. N. R. S., Université Pierre-et-Marie-Curie<sup>(1)</sup>.

et ANDRÉ SANDREA,  
Laboratoire de géologie appliquée, Université Pierre-et-Marie-Curie<sup>(1)</sup>.

**Résumé.** — L'obtention par synthèse de cristaux millimétriques de FeP et Ni<sub>2</sub>P a permis leur étude morphologique, radiocristallographique, chimique et optique. Les coordonnées sphériques  $\rho$  et  $\varphi$  des faces de FeP sont données, quatorze formes différentes ayant été observées. Par contre, Ni<sub>2</sub>P ne présentait pas de cristaux morphologiquement mesurables. Les paramètres ont été déterminés :

FeP est orthorhombique (*Pnma*) avec  $a = 5,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,09 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Ni<sub>2</sub>P est hexagonal (*P $\bar{6}$ 2m*) avec  $a = 5,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Les réflectances (R %) ont été mesurées sur des sections orientées pour des  $\lambda$  variant de 400 à 800 nm.

**Mots-clés.** — Phosphure — Fer — Nickel — Reflectance — Morphologie.

*Morphology and optical properties of iron and nickel phosphides FeP and Ni<sub>2</sub>P.*

**Abstract.** — Synthesis of millimetric crystals of FeP and Ni<sub>2</sub>P has allowed their morphological, radiocrystallographical, chemical and optical study. The spherical coordinates  $\rho$  and  $\varphi$  of the faces of the FeP crystal are given, fourteen different forms having been observed. Parameters have been determined :

FeP is orthorhombic (*Pnma*) with  $a = 5.15 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.09 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.77 \pm 0.02 \text{ \AA}$ .

Ni<sub>2</sub>P is hexagonal (*P $\bar{6}$ 2m*) with  $a = 5.85 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.40 \pm 0.02 \text{ \AA}$ .

Reflectances (R %) have been measured on orientated sections for wavelengths varying from 400 to 800 nm.

**Keywords.** — Phosphide — Iron — Nickel — Reflectance — Morphologie.

### INTRODUCTION.

Les premières études faites sur des fontes par les sidérurgistes avaient permis de mettre en évidence un phosphure de fer de symétrie quadratique, Fe<sub>3</sub>P, appelé *rhabdite*, qui résultait du traitement de minerais contenant de l'apatite.

D'autre part, l'étude des météorites révèle constamment la présence de phosphures de fer et de nickel (Fe, Ni)<sub>3</sub>P. Les nombreuses analyses par voies sèche et humide ont permis de montrer l'existence d'une série discontinue comprise entre deux pôles extrêmes correspondant à Ni = 15 % et Ni = 65 %.

Par ailleurs, une phase (Fe, Ni)<sub>2</sub>P, quadratique également, a été identifiée récemment et appelée *barringerite* (Busek, 1969). D'autres phosphures, FeP, Ni<sub>2</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, FeP<sub>2</sub> prennent place dans des

diagrammes d'équilibre bien connus et ont été obtenus par synthèse (Wachtel *et al.*, 1963). Seule l'existence de NiP est douteuse.

Aussi bien dans les alliages ferro-nickel que dans les phosphures doubles, la valeur du rapport Fe/Ni est conditionnée par l'histoire thermique du matériau (produit métallurgique, météorite) qui les contient (Reed, 1969; Buchwald, 1966; Doan *et al.*, 1969). D'où l'intérêt de connaître la valeur de ce rapport.

Ayant constaté (Cervelle *et al.*, 1974) la sensibilité de la variation de la réflectance spéculaire (= pouvoir réflecteur) avec la valeur du rapport Fe/Ni, nous avons entrepris de déterminer les propriétés optiques en lumière réfléchie des principaux termes du système Fe-Ni-P, afin de disposer de valeurs de base pour des applications ultérieures aux météorites et aux produits métallurgiques.

La principale difficulté était d'obtenir par synthèse des monocristaux homogènes de taille suffi-

(1) Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

sante pour permettre leur orientation et la mesure de leurs réflectances, pour des directions cristallographiques précises.

Le processus a donc été :

- 1) synthèse de monocristaux — les poudres des métallurgistes étant inutilisables pour nos études ;
- 2) contrôle de l'homogénéité chimique à la microsonde électronique cristal par cristal et détermination de la composition par voie humide ;
- 3) étude morphologique au goniomètre à deux cercles quand la forme des cristaux le permettait ;
- 4) identification aux rayons X, avec détermination des paramètres cristallins et des groupes de symétrie ;
- 5) mesures, au microrélectromètre polarisant, des réflectances selon les axes cristallographiques principaux, sur la totalité du spectre visible.

Nous avons commencé par FeP, — NiP n'a pu être synthétisé — et par Ni<sub>2</sub>P. Cette note fournit les résultats acquis sur ces deux phosphures.

#### MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET ANALYSES CHIMIQUES.

Après divers essais de la méthode de Maronneau (1900), abandonnée à cause de la contamination qu'elle provoque par le cuivre, les premiers monocristaux utilisables de FeP et de Ni<sub>2</sub>P ont été obtenus grâce à l'aide du laboratoire de Chimie métallurgique de Grenoble.

La méthode de synthèse finalement adoptée est celle utilisée par Biltz *et al.* (1937) pour la préparation de monosulfures de Mn et Cr. Elle comprend une réaction du métal en poudre sur le phosphore à la température 600-1 000° C. Le métal est mis en présence de vapeur de phosphore blanc chauffé à 150° C, entraînée par un courant d'hydrogène circulant en circuit fermé et purifié par du ZnTi à 700° C. Les températures des fours à réaction étaient comprises entre 650 et 950° C (Roger, 1970).

Afin de contrôler l'homogénéité chimique de chaque cristal et des cristaux entre eux, un lot de 9 grains de FeP a été mesuré statistiquement à la microsonde électronique (modèle Cameca MS 46). Aucun élément autre que Fe ou P n'a été enregistré. L'étude a montré que chaque grain était homogène en Fe et P avec des incertitudes relatives respectivement de  $\pm 0,8\%$  et  $\pm 2\%$ . Ces incertitudes tiennent compte de la statistique de comptage de l'appareil et de l'état de surface des grains. L'écart à la moyenne de l'ensemble des grains de FeP, pour les comptages en Fe et en P, montre que 7 des 9 grains ont des compositions identiques.

Ces cristaux ont servi à effectuer une analyse chimique globale par voie humide qui a donné :

Fe :  $64,9 \pm 0,4\%$

P :  $35,1 \pm 0,4\%$ .

D'autre part, les cristaux de Ni<sub>2</sub>P n'ont pu être étudiés à la microsonde du fait de leur texture fibreuse. Les clichés de rayons X ont permis de les

identifier (voir plus loin) et l'observation au microscope polarisant en lumière réfléchie n'a révélé aucune hétérogénéité de ces cristaux. Leur analyse chimique globale a donné :

Ni :  $78,9\% \pm 0,2\%$

P :  $21,1\% \pm 0,2\%$ .

#### A. Phosphure de fer FeP.

##### I. Étude morphologique.

Un cristal de FeP, très riche en faces (fig. 1), a été étudié à l'aide d'un goniomètre à deux cercles afin de déterminer la répartition des faces et leur indexation.

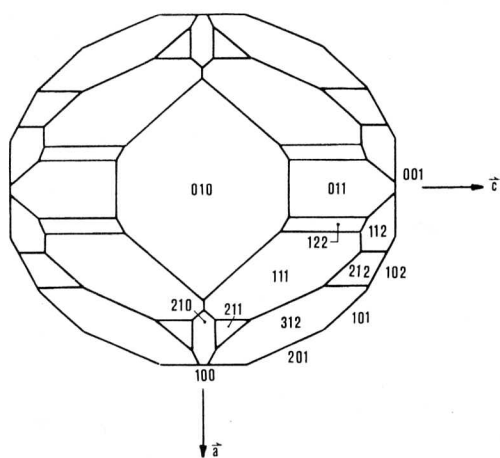


FIG. 1. — Morphologie et indexation des faces d'un cristal de FeP obtenu par synthèse.

Le tableau I fournit les coordonnées sphériques  $\rho$  et  $\varphi$  des pôles des faces, la direction [001] étant prise comme origine des angles  $\rho$ , et [010] comme origine des angles  $\varphi$ .

Les rapports  $a/b/c = 1,6711/1/1,8636$ , déterminés à partir des valeurs de  $\rho$  et  $\varphi$ , sont très voisins de ceux obtenus à partir des valeurs des paramètres déterminés aux rayons X :  $a/b/c = 1,6667/1/1,8673$  (voir § II).

Le cristal étant orthorhombique et chaque axe binaire pouvant être utilisé comme origine des coordonnées angulaires  $\rho$ , nous avons également donné dans le tableau I les couples de coordonnées  $(\rho_1, \varphi_1)$  et  $(\rho_2, \varphi_2)$ , définis comme suit :

- $(\rho_1, \varphi_1)$  : la direction [100] est prise comme origine des angles  $\rho_1$  et [001] comme celle des angles  $\varphi_1$  (dans le plan perpendiculaire à [100]).
- $(\rho_2, \varphi_2)$  : la direction [010] est l'origine des angles  $\rho_2$  et [100] celle des angles  $\varphi_2$ .

La morphologie du cristal et l'indexation des faces telles qu'elles résultent de cette étude sont présentées sur la figure 1.

TABLEAU I.

## Coordonnées sphériques des pôles des faces d'un cristal de FeP.

$hkl$	$\varphi$	$\rho = c$	$\varphi_1$	$\rho_1 = A$	$\varphi_2$	$\rho_2 = B$
010	0°	90°	90°	90°	-	0°
001	-	0°	0°	90°	90°	90°
100	90°	90°	-	0°	0°	90°
102	90°	29°09'	0°	60°51'	60°51'	90°
101	90°	48°07'	0°	41°53'	41°53'	90°
201	90°	65°51'	0°	24°09'	24°09'	90°
011	0°	61°47'	61°47'	90°	90°	28°13'
122	16°39'	62°48'	61°47'	75°14'	60°51'	31°34'
112	30°54'	47°21'	42°59'	67°48'	60°51'	50°52'
111	30°54'	65°17'	61°47'	62°12'	41°53'	38°47'
212	50°07'	55°28'	42°59'	50°47'	41°53'	58°07'
312	60°53'	62°26'	42°59'	39°15'	30°52'	64°27'
211	50°07'	71°01'	61°47'	43°29'	24°09'	52°41'
210	50°07'	90°	90°	39°53'	0°	50°07'

## II. Étude radiocristallographique.

Le même monocristal de FeP a été étudié aux rayons X par les méthodes de cristal tournant et de Weissenberg, avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène.

Le dépouillement des clichés montre que la symétrie du cristal est orthorhombique et que ses paramètres sont :

$$a = 5,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 3,09 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 5,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Les extinctions :

$okl$  n'existent que pour  $k + l = 2n$ .

$hko$  n'existent que pour  $h = 2n$ .

Elles conduisent au groupe  $Pnma$ .

Ces résultats confirment ceux de Fylking (1934), au type de notations près.

Un autre cristal plus petit a aussi été examiné. Il est multiple, mais les clichés fournissent des paramètres identiques à ceux du cristal précédent.

## III. Étude optique.

Le phosphure de fer FeP étant fortement absorbant pour les longueurs d'onde du spectre visible, ses propriétés optiques ont été étudiées en lumière réfléchie.

Elles ont été déterminées selon les trois axes cristallographiques par la mesure des réflectances  $R$  sur les faces (100) et (001) convenablement orientées au goniomètre à deux cercles.

La face (100) fournit les réflectances  $R_{[010]}$  et  $R_{[001]}$  et la face (001) les réflectances  $R_{[100]}$  et  $R_{[010]}$ .

La réflectance  $R_{[010]}$ , obtenue sur deux faces de notation différente, permet le contrôle des mesures.

D'autre part, deux cristaux ont été mesurés et ont fourni des résultats identiques.

## Méthode.

Le principe de la mesure des réflectances d'une surface polie est connu (cf. par exemple Cervelle, 1971). Rappelons que la réflectance est le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente, pour une onde plane, homogène, monochromatique et rectilignement polarisée, tombant sous incidence normale sur une plage monocristalline soigneusement polie.

Le microréfectomètre utilisé est équipé d'un photomultiplicateur à anticathode du type S 20. Le monochromateur, à prisme, possède une bonne définition spectrale entre 400 et 800 nm : ( $\Delta\lambda = 4$  nm pour  $\lambda$  Na et 12 nm pour  $\lambda$  Li). Le microscope, muni d'une source bien stabilisée, basse tension, possède un illuminateur à prisme de Berek pour éviter des réflexions parasites sur les dioptries de l'objectif. Les échantillons, convenablement orientés, ont été préparés par polissages successifs très lents avec des pâtes diamantées 6, 3, 1 et 1/4  $\mu$ m. La planéité des surfaces a été contrôlée par interférométrie.

L'étalon de référence était une section polie de carbure de tungstène synthétique (étalon WC n° 48) recommandée par la Commission de Microscopie des Minerais (COM de l'IMA), de réflectance moyenne 45 %. L'objectif utilisé grossit 16 fois avec une ouverture numérique de 0,40.

Dans ces conditions, le champ de mesure était de l'ordre de 50  $\mu$ m. Enfin les mesures ont été faites dans l'air de 400 à 800 nm, tous les 20 nm, ce qui a permis de tracer les courbes de dispersion des réflectances principales  $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_z$  du cristal (fig. 2), parallèlement aux trois axes cristallographiques.

Les valeurs sont reportées dans le tableau II, avec une précision de  $\pm 0,2$  %.

