

Morphologie et propriétés optiques des phosphures de fer et de nickel FeP et Ni₂P

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⁽¹⁾.

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

Résumé. — L'obtention par synthèse de cristaux millimétriques de FeP et Ni₂P a permis leur étude morphologique, radiocristallographique, chimique et optique. Les coordonnées sphériques ρ et φ des faces de FeP sont données, quatorze formes différentes ayant été observées. Par contre, Ni₂P ne présentait pas de cristaux morphologiquement mesurables. Les paramètres ont été déterminés :

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

Ni₂P 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 λ variant de 400 à 800 nm.

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

Morphology and optical properties of iron and nickel phosphides FeP and Ni₂P.

Abstract. — Synthesis of millimetric crystals of FeP and Ni₂P has allowed their morphological, radiocrystallographical, chemical and optical study. The spherical coordinates ρ and φ of the faces of the FeP crystal are given, fourteen different forms having been observed. Parameters have been determined :

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

Ni₂P 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, Fe₃P, 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)₃P. 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)₂P, quadratique également, a été identifiée récemment et appelée *barringerite* (Busek, 1969). D'autres phosphures, FeP, Ni₂P, Fe₂P, FeP₂ 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 Ni₂P. 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 Ni₂P 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 Ni₂P 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.

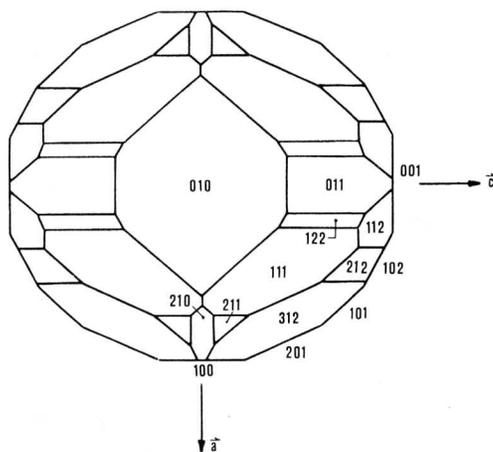


FIG. 1. — Morphologie et indexation des faces d'un cristal de FeP obtenu par synthèse.

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

Les rapports $a/b/c = 1,6711/1/1,8636$, déterminés à partir des valeurs de ρ et φ , 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 ρ , nous avons également donné dans le tableau I les couples de coordonnées (ρ_1, φ_1) et (ρ_2, φ_2) , définis somme suit :

- (ρ_1, φ_1) : la direction [100] est prise comme origine des angles ρ_1 et [001] comme celle des angles φ_1 (dans le plan perpendiculaire à [100]).
- (ρ_2, φ_2) : la direction [010] est l'origine des angles ρ_2 et [100] celle des angles φ_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	φ	$\rho = c$	φ_1	$\rho_1 = A$	φ_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 λ Na et 12 nm pour λ 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 μ 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 μ 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 $\pm 0,2$ %.

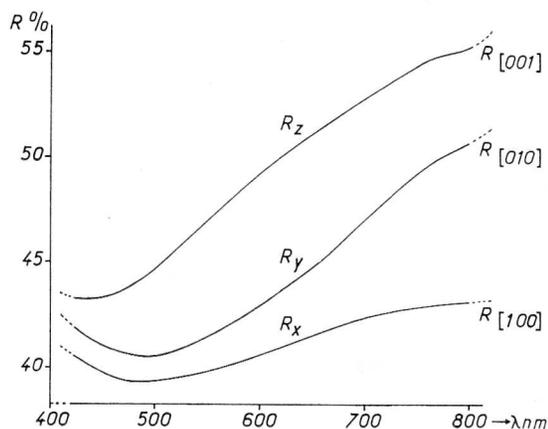


FIG. 2. — Dispersion spectrale des réflectances R_x , R_y , et R_z d'un cristal de FeP selon les trois axes cristallographiques [001], [010] et [100].

berg et de précession avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les clichés révèlent la symétrie hexagonale de classe $6/mmm$. Les paramètres sont :

$$a = 5,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 3,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

et la direction d'allongement est [001].

Aucune extinction n'étant visible, ce cristal peut appartenir aux groupes $P6/mmm$, $P\bar{6}2m$, $P6mm$ ou $P622$.

Ces résultats confirment les travaux de Rundquist et Jellinek (1959) qui ont attribué à Ni_2P le groupe $P\bar{6}2m$ à cause de la ressemblance de ses clichés de poudre avec ceux de Fe_2P .

Étude optique.

Les réflectances principales de deux cristaux ont été mesurées au microréfectomètre pour 20 longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm.

TABLEAU II.

Valeurs des réflectances principales (en %) selon les trois axes cristallographiques d'un cristal de FeP.

λ nm	$R_x = R_{[100]}$	$R_y = R_{[010]}$	$R_z = R_{[001]}$
420	40,7	42,0	43,3
440	40,0	41,4	43,3
460	39,6	40,8	43,4
470	39,4	40,6	43,6
480	39,3	40,5	43,9
500	39,4	40,5	44,6
520	39,5	40,7	45,5
540	39,7	41,1	46,5
548	39,8	41,2	46,5
560	40,0	41,7	47,5
580	40,4	42,2	48,4
589	40,6	42,5	48,8
600	40,7	42,9	49,3
620	40,9	43,6	49,9
640	41,2	44,4	50,6
650	41,4	44,8	50,9
660	41,6	45,2	51,3
680	42,0	46,0	52,0
700	42,4	46,9	52,7
720	42,6	47,8	53,4
740	42,8	48,7	54,0
760	42,9	49,6	54,6
780	43,0	50,2	55,0
800	43,1	50,7	55,3

La biréfractance principale, assez élevée, augmente pour les plus grandes longueurs d'onde (5 % à 500 nm, 12 % à 740 nm).

B. Phosphure de nickel Ni_2P .

L'étude de cristaux de phosphure de nickel synthétique n'a pas permis de mesurer d'angle car les cristaux se présentaient sous forme d'aiguilles centimétriques sur lesquelles aucune face n'était visible.

Étude aux rayons X.

Un monocristal en forme d'aiguille a été examiné par les méthodes du cristal tournant, de Weissen-

L'étalon de référence était une section polie de carbure de tungstène WC (standard international n° 48) de réflectance moyenne 45 %. Les mesures, effectuées dans l'air avec un objectif $\times 16$ ($ON = 0,40$) sur des sections polies taillées parallèlement à l'allongement, ont fourni les courbes de dispersion des réflectances principales R_o et R_e , respectivement selon [100] et [001] (fig. 3).

Les deux cristaux n'ont pas donné des valeurs identiques, mais différentes, tout le long du spectre, d'environ 1 %. Dans le tableau III sont données les valeurs moyennes pour R_o et R_e , pour les 20 longueurs d'onde de mesure et pour les 4 longueurs d'onde standard.

La biréfractance, négative avant 490 nm, s'annule pour cette longueur d'onde et devient positive

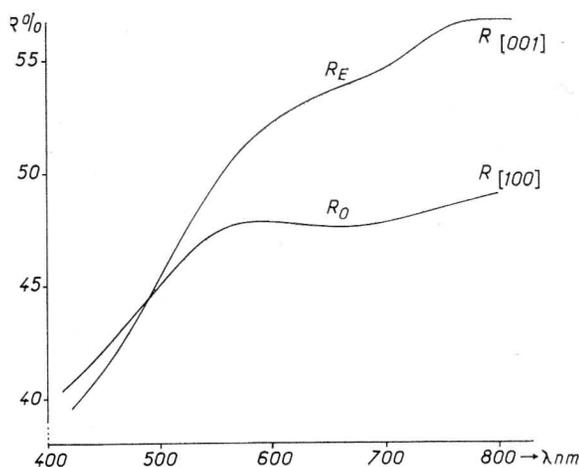


FIG. 3. — Dispersion spectrale des réflectances R_0 et R_E d'un cristal de Ni_2P selon les deux axes cristallographiques $[100]$ et $[001]$.

au-delà. Elle devient élevée ($\approx 7\%$) pour les longueurs d'onde du rouge.

Le changement de signe de la biréflexance à 490 nm implique (Cervelle *et al.*, 1968) que, pour les longueurs d'onde voisines de celle où se produit cette *isotropie fortuite en réflexion*, la biréfringence et la biabsorbance sont de signes contraires.

CONCLUSION.

Ces résultats, minéralogiquement aussi complets que possible, sur des cristaux de FeP et de Ni_2P , constituent le premier jalon d'une étude des termes principaux du système Fe-Ni-P.

Remarquons que les cristaux de FeP, parfaitement terminés et riches en faces, ont permis de nombreuses mesures, alors que pour Ni_2P , dépourvu de faces, seule sa symétrie uniaxe a rendu possible la détermination de ses réflectances principales.

Jusqu'à présent, la plupart des phosphures de fer et de nickel n'avaient été obtenus que sous forme de poudres dont l'étude ne pouvait qu'être insuffisante pour leur connaissance.

L'obtention par synthèse de cristaux millimé-

TABLEAU III.

Valeurs des réflectances principales (%) R_0 et R_E de Ni_2P pour 24 longueurs d'onde.

λ nm	R_0	R_E
420	40,7	39,6
440	41,7	40,8
460	42,8	42,0
470	43,3	42,8
480	43,9	43,6
500	45,1	45,5
520	46,2	47,1
540	47,0	48,8
546	47,2	49,3
560	47,6	50,3
580	47,8	51,4
589	47,9	51,8
600	47,8	52,2
620	47,7	52,9
640	47,6	53,3
650	47,6	53,5
660	47,5	53,7
680	47,6	54,1
700	47,7	54,6
720	47,9	55,2
740	48,2	55,9
760	48,5	56,4
780	48,8	56,6
800	49,1	56,7

triques est la condition sans laquelle nos études morphologiques, radiocristallographiques et optiques n'auraient pu être menées à bien.

REMERCIEMENTS.

Les auteurs remercient M. Claude Lévy, maître de Recherches au C. N. R. S., qui a bien voulu relire ce travail, et M. Fruchart, directeur de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire de chimie métallurgique, pour l'aide accordée par son Laboratoire à l'obtention des cristaux de synthèse.

Reçu le 6 septembre 1975.

Accepté le 8 décembre 1975.

BIBLIOGRAPHIE

- BILTZ, W., WRECKMANN, F. et MEISEL, K. (1937). — *Z. Anorg. Allgem. Chem. Dtsch.*, 234, 117.
- BUCHWALD, V. F. (1966). — *Acta Polytechn. Scand.*, 51, 46 p.
- BUSEK, P. R. (1969). — *Science*, 165, 169-171.
- CERVELLE, B., LÉVY, C. et CAYE, R. — (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 468-478.
- CERVELLE, B., GASPERIN, M. et SANDREA, A. (1974). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 97, 40-47.
- CERVELLE, B. (1971). — Thèse d'État, Paris, et *Bull. BRGM*, Section II, 5, 9-34.
- DOAN, A. S. et GOLDSTEIN, J. I. (1969). — *Meteorite Research*, vol. 12, Astrophysics and Space Science library, D. Reidel, Dordrecht.
- FYLKING, K. E. (1934). — *Zeit. Für Kristallo., Strukturbericht III*, 18, 264.
- MARONNEAU, (1900). — *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 130, 656.
- REED, S. J. B. (1969). — *Meteorite Research*, vol. 12, D. Reidel, Dordrecht.
- ROGER, A. (1970). — Thèse Doct. État, Physique, Orsay.
- RUNDQUIST, S. et JELLINEK, F. (1959). — *Acta Chem. Scand.*, 13, 425.
- WACHTEL, E., URBAIN, G. et UBELACKER, E. (1963). — *C. R. Ac. Sc. Paris*, 257, 2470.