文章编号:1000-5773(2013)06-0908-07

不同长度容器内 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶的合成*

许俊闪[1,2],吴小平[2]

(1.中国地震局地壳应力研究所,北京 100085;
2.中国科学技术大学地球和空间科学学院,安徽合肥 230026)

摘要:$MgSiO_3$ 钙钛矿是地球下地幔中含量最丰富的物质,通常仅在高于 22 GPa 的压力下才能稳定存在,研究其单晶性质非常困难。实验合成 $MgSiO_3$ 钙钛矿,尤其是大颗粒单晶,对于研究下地幔的性质极其重要。利用川井型多砧实验装置,在 25 GPa 和 1 500 ℃的条件下合成了大颗粒 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶。通过对比不同长度样品容器的实验结果发现,即使在较长容器底端的大温度梯度区也可长出大颗粒的晶体,这与前人的实验结果不同。认为大温度梯度虽然可造成高结晶核密度,但也可以提高晶体生长的驱动力,使晶体更快生长,而且较长的容器可以增加晶体的产量。另外,还从孪晶的角度分析了 $MgSiO_3$ 钙钛矿的生长机制,对进一步认识和理解高压下 $MgSiO_3$ 钙钛矿晶体的生长特性有重要意义。

关键词:$MgSiO_3$ 钙钛矿;单晶;晶体生长;下地幔;高温高压;孪晶
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

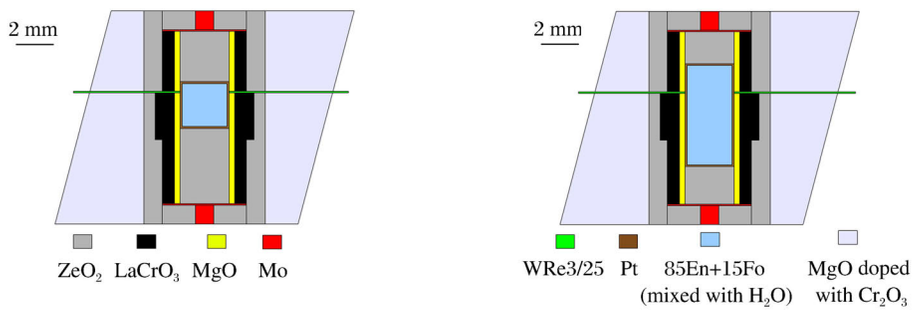
下地幔是地球内部体积最大的圈层,其深度范围为 660～2 700 km,压力为 23～127 GPa[1],温度为 1 700～2 450 ℃[2]。$MgSiO_3$ 钙钛矿占据下地幔 80%左右的体积[3],是下地幔中最重要的物质,研究 $MgSiO_3$ 钙钛矿的性质对认识下地幔至关重要。但是由于 $MgSiO_3$ 钙钛矿仅仅在压力高于22 GPa时才能稳定存在[4],所以研究钙钛矿的性质非常困难。由于无法从自然界中获取天然样品,因此实验合成 $MgSiO_3$ 钙钛矿,尤其是大颗粒单晶,成为精确研究下地幔性质的关键[5]。Liu[6]首次合成了 $MgSiO_3$ 钙钛矿,但由于是在高压环境,因此得到的 $MgSiO_3$ 钙钛矿颗粒一般不超过 20 μm。Ito 等[7]在密封的铂金样品容器中,以水和顽火辉石的混合物为原材料,合成了尺寸约为 200 μm 的 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶;由于在水溶剂环境中具有加快晶体生长的动力学条件,因此合成的钙钛矿颗粒较大。Dobson 等[8]以熔化的氯化钠为溶剂,利用熔融生长法合成了大于 300 μm 的单晶。2007 年,Shatskiy 等[9]利用温度热梯度法得到了尺寸约 1 mm 的 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶,其采用分步式加热器,降低结晶核密度,使得样品容器有较大的空间生长大颗粒单晶。我们以 Shatskiy 等[9]的技术为基础,通过改进样品容器的尺寸,多次合成了大颗粒钙钛矿单晶,表明通过调节容器大小可以得到更多大颗粒晶体,与 Shatskiy 等[9]的实验结果有所不同。本文介绍我们合成 $MgSiO_3$ 钙钛矿的实验过程和结果。另外,从 $MgSiO_3$ 钙钛矿孪晶的角度,讨论钙钛矿的生长特点和机制。研究结果对进一步认识钙钛矿单晶的生长机制有重要意义。

2 实 验

$MgSiO_3$ 钙钛矿合成实验以 Shatskiy 等[9]的技术为基础,利用日本冈山大学地球物质科学研究所的川

* **收稿日期**:2012-06-19;**修回日期**:2012-08-25
基金项目:国家自然科学基金(40874034);国家 863 计划(2012AA061403);中央级科研院所科研业务专项(ZDJ2012-21)
作者简介:许俊闪(1984—),男,博士,助理研究员,主要从事矿物蠕变研究. E-mail:xjsn@mail.ustc.edu.cn
通讯作者:吴小平(1967—),男,博士,教授,主要从事电阻率三维反演研究. E-mail:wxp@ustc.edu.cn

井型 5 000 t 多砧实验装置(USSA-5000)进行合成实验。压力砧为 8 个边长为 46 mm 的碳化钨(WC)立方体,立方体顶端三角截头的边长为 6 mm。压力介质为边长 14 mm 的正八面体($MgO+5\%Cr_2O_3$),压力介质内部样品反应装置的横截面如图 1 所示。样品容器由铂金制成,内径为 2.3 mm,外径为2.5 mm,长度为 3.0～5.5 mm。首先在容器内放入初始样品为 85%(摩尔分数)顽火辉石和 15%(摩尔分数)镁橄榄石以及蒸馏水的混合物,然后在液氮环境下焊接、密封。密封在容器中的蒸馏水可作为反应溶剂,从而在实验中起到加速晶体生长的作用。样品容器被置于压力介质孔洞的中心,其外面是氧化镁管绝缘体,再外面是分步式铬酸镧加热器,加热器外是氧化锆管绝热壁,上、下端用金属钼作电极,中间用直径 0.1 mm 的 WRe3%-WRe25%作热电偶对。铬酸镧加热器的中间段管壁比上、下端稍厚(约 2.5 mm),称为分步式加热器,这样可以使样品容器中心区域的温度梯度降低到 20 ℃/mm,从而在晶体生长过程中有效减小结晶核的密度,在有限的样品容器空间内生长出较大颗粒(0.5～1.0 mm)的钙钛矿。



(a) Capsule length:2.5 mm　　(b) Capsule length:2.5 mm

图 1　$MgSiO_3$ 钙钛矿单晶合成装置的横截面示意图

Fig. 1　A cross section of high pressure cell for $MgSiO_3$ perovskite synthesis

将样品装置放入 5 000 t 川井型压机的槽中,然后缓慢加压约 1 h 至 25 MPa 进行预压,以调整样品装置的状态,再用 6 h 的时间平稳地在室温下加压到 240 MPa。升压完成后,在保持压力状态的情况下通过温度控制软件用约 20 min 的时间升温到 1 500 ℃,并保持 2 h 以上,使晶体在高温高压下有足够的时间生长,然后以切断电源的方式淬火,使温度在几秒钟内下降到 100 ℃以下,然后缓慢均匀降压至室压,降压过程约 12 h。

在合成过程中通过采用不同长度的样品容器(容器长度分别为 2.5、4.0 和 5.5 mm),得到了一批 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶,实验结果见表 1。通过微区 X 射线衍射分析和旋进式 X 射线照相机得到的衍射花样,确认合成的样品为$MgSiO_3$ 钙钛矿单晶(如图 2 所示),晶体尺寸大部分处于 0.3～1.5 mm 之间,最大的接近 2.0 mm。

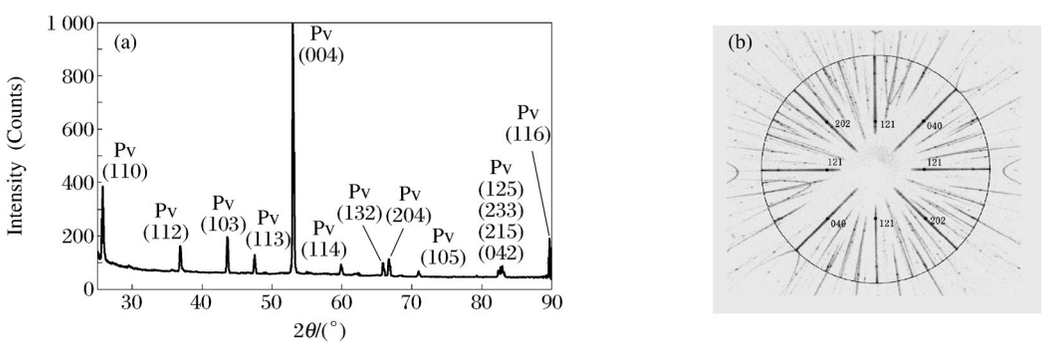


图 2　(a) $MgSiO_3$ 钙钛矿晶体的微区 X 射线衍射谱;(b) 通过旋进式 X 射线照相得到的 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶的衍射花样

Fig. 2　(a) The X-ray diffraction pattern of $MgSiO_3$ perovskite by the micro-focused X-ray diffractometer; (b) The X-ray diffraction pattern of single crystal of $MgSiO_3$ perovskite by precession X-ray camera

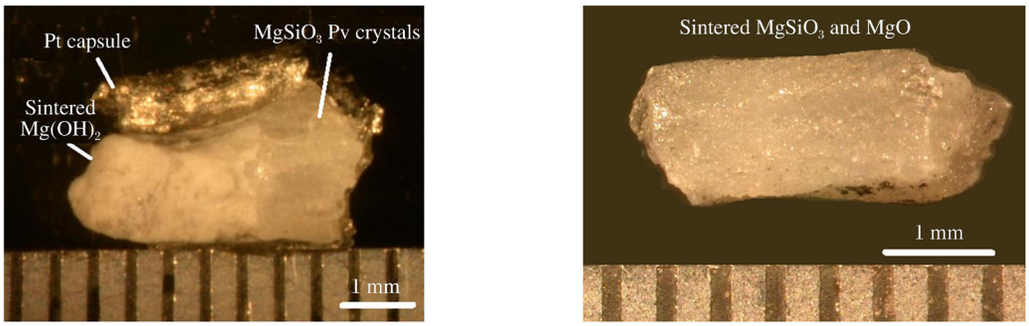
表 1　在 25 GPa 和 1 500 ℃的温压条件下 $MgSiO_3$ 钙钛矿合成实验结果

Table 1　Experimental results on the synthesis of $MgSiO_3$ perovskite at 25 GPa and 1 500 ℃

Run No.	Capsule length /(mm)	Duration /(min)	Results		
			Crystal	Quantity	Grain size/(mm)
5K1443	2.5	120	Crystals	Around 5	0.4-1.0
5K1444	2.5	125	Crystals	Around 5	0.4-1.0
5K1448	4.0	140	Crystals	More than 10	0.3-1.0
5K1460	4.0	200	Sintered sample	—	—
5K1475	4.0	120	Sintered sample	—	—
5K1510	5.5	130	Crystals	More than 20	0.3-1.0
5K1519	5.5	150	Crystals	More than 20	0.5-1.0
5K1522	5.5	130	Crystals	More than 10	0.3-1.0
5K1542	5.5	140	Sintered sample	—	—
5K1583	5.5	150	Crystals	More than 5	0.3-1.2
5K1592	5.5	150	Crystals	More than 20	0.3-1.0
5K1617	5.5	150	Crystals	Around 5	0.5-2.0
5K1638	5.5	160	Crystals	More than 5	0.5-1.5

Note:"—" means that there is no description because of sintered sample.

晶体合成实验结果大致分 4 种情况。(1) 完全按照 Shatskiy 等[9]的方法,铂金样品容器的长度为 2.5 mm,如 5K1443 和 5K1444 号实验;合成的晶体颗粒大小在 0.4～1.0 mm 之间,位于整个铂金容器的上部,容器下部(即加热器中心部位的高温端位置)为白色粉末,经粉末 X 射线衍射分析鉴定为水镁石,组成为 $Mg(OH)_2$;但是晶体的数量非常少,尤其是大颗粒的晶体一般不超过 5 个。(2) 采用长度为 4.0 mm的铂金容器,如 5K1448 号实验(图 3(a)),容器的上部处于更低的温度区域,同样生长出 $MgSiO_3$晶体,并且较大颗粒的晶体数量较多,可达 10 个以上。(3) 鉴于 5K1448 号实验的结果,采用长度约 5.5 mm 的铂金容器,合成出的钙钛矿颗粒大小多在 0.3～1.0 mm 之间,产量也较多,可达 20 个以上,如 5K1592 号实验(图 4(b)),而且在容器的上、下底部都长出了晶体(图 4(a)),中心的高温区则以水镁石为主,但也存在颗粒较小的晶体,说明较长的容器更有可能长出大的晶体,如 5K1617 和 5K1638 号实验,其中 5K1617 号实验的最大晶体接近 2.0 mm。(4) 在 5K1460、5K1475 和 5K1542 号实验的铂金容器内没有长成较大颗粒的钙钛矿晶体,但经测定,初始样品已经相变成 $MgSiO_3$ 钙钛矿,并伴有方美石(MgO)存在,见图 3(b)。



(a) 5K1488　　(b) 5K1460

图 3　钙钛矿合成实验结果

Fig. 3　Products of perovskite synthesis experiment

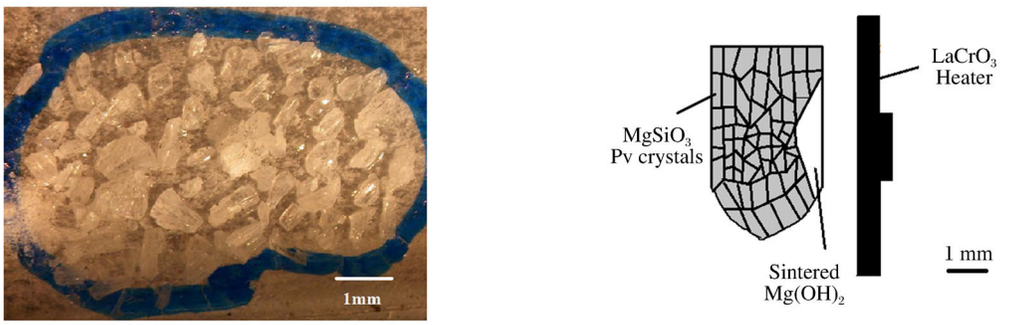


图 4　(a) 铂金容器中生长出的 $MgSiO_3$ 钙钛矿晶体(5K1592 号实验)；
(b) 晶体在铂金容器中的分布与加热器的相对位置示意图(5K1592 号实验)

Fig. 4　(a) $MgSiO_3$ perovskite (Pv) crystals in the Pt capsule of run 5K1592;
(b) Schematic diagram for crystals distribution in the capsule of run 5K1592 and the relative position $LaCrO_3$ heater

利用非极化傅里叶变换红外分光仪(FTIR)测量了部分晶体的水含量。其红外光谱的 OH 键的峰值位置主要在 3 448 cm^{-1} 处，两组小峰在 3 423 cm^{-1} 和 3 482 cm^{-1} 处，这些峰的位置与 Litasov 等[10]的结果相同。根据 Paterson[11]的水含量计算公式

$$C_{OH} = \frac{B_i}{150\zeta}\int \frac{H(\nu)}{(3780-\nu)}d\nu \qquad (1)$$

式中：C_{OH} 是水含量；B_i 是密度因子，这里取为 2190×10^{-6}[12]；$H(\nu)$ 是把样品厚度归到 1 cm 时在波数 ν 下的吸收系数；积分范围为我们截取所测到的几组峰。计算出的水含量在扩散实验前、后分别为 10^{-5} 和 0.3×10^{-5}(质量分数)，具体计算参见文献[13]。

3　讨　论

在 5K1460、5K1475 和 5K1542 号实验中没有长出较大颗粒的单晶，在高温高压下只是单一发生了相变，其主要原因可能是：实验过程中铂金容器中的水有所散失，而水在钙钛矿生长过程等动力学中起重要作用[9]。在我们的实验中，密封盛有初始样品的铂金容器是在液氮环境下通过焊接过程完成的，由于操作困难而且焊接过程在高温下进行，使得水分极易散失，最终造成合成实验的失败。另外，在高压实验进行过程中，铂金容器的损伤也可能造成高温下晶体生长因水分丢失而失败。在图 3(a)中可以明显看出，容器底部生长出透明的钙钛矿晶体以及残存的氧化镁 MgO 与水结合的白色水镁石 $Mg(OH)_2$，图 3(b)显示，水分散失后 5K1460 号实验中由于晶体生长动力不足而未生长出单晶。与 5K1448 号实验结果的对比可以看出，在 5K1460 号实验中，初始样品在高温高压下烧结后仅单一发生相变，形成混合物。

用一般的圆筒状铬酸镧加热器加热时，在高温高压实验装置内部的加热器中心区域处的温度最高，温度向容器上、下两端递减，且温度梯度较大，可达 200 ℃/mm。Shatskiy 等[9]采用分步式加热器，减小了样品容器中心区到上、下两端的温度梯度(由 200 ℃/mm 减小到 20 ℃/mm)，温度梯度的减小降低了低温区的晶体成核密度，使有限的结晶核在容器中生长，从而有利于单晶生长；而较长的样品容器底部的温度梯度较大，成核密度较高，不能长成大颗粒单晶。然而我们的实验结果显示，采用较长的样品容器同样可以长出大颗粒单晶，造成这种结果的原因可能有 3 种：(1) 长样品容器内低温端的温度虽然更低，但是温度梯度依然较小，由于容器容积的扩大，仍然可以满足单晶生长所需要的较大生长空间；(2) 较大的成核密度可能并不影响大颗粒晶体的生长，这是因为大颗粒单晶可能是由多个小颗粒的晶体在生长过程中合并长成，并不是一个结晶核长出一个独立的单晶，多个结晶核也可能在生长过程中长成一个大颗粒单晶；(3) 由于长容器的底端温度梯度较大，晶体生长的驱动力也较大，只有部分较快结晶的结晶核迅速生长，从而成功地抑制了其它结晶核的生长，或降低了该区域的成核密度，因为由生长出的

晶体可以看到，晶体颗粒并不均匀，在大颗粒晶体的周围还有许多小颗粒晶体存在，说明在生长竞争中，长得快的单晶会占据更大的优势并赢得较好的生长空间，由于容器内小环境的差别，并不能使所有的结晶核都均匀生长。

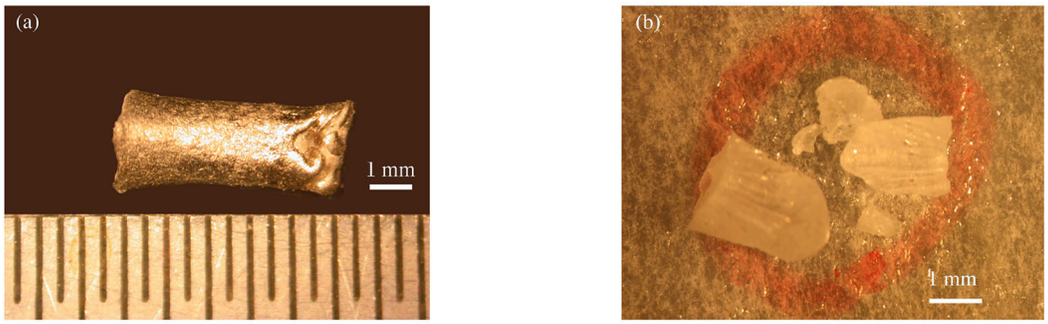


图 5 (a) 合成 $MgSiO_3$ 钙钛矿后的样品容器(5K1617 号实验)；(b) 容器中的晶体(5K1617 号实验)

Fig. 5 (a) Pt capsule of run 5K1617 after synthesis experiment;
(b) The synthesized $MgSiO_3$ crystals in the capsule of run 5K1617

根据文献[14]，晶体的生长速率 v 的表达式为

$$v = (K_S G_S - K_L G_L)/\rho_S L \tag{2}$$

式中：K_S、K_L 分别为晶体和液体(溶液)的热传导系数，G_S、G_L 分别为晶体和液体(溶液)的温度梯度，L 为晶体的凝固热，ρ_S 为晶体的密度。由(2)式可知，晶体最大生长速率 v 取决于晶体中的温度梯度 G_S，提高晶体中的温度梯度可以提高晶体的生长速率。在实验样品容器较长的情况下，容器低温端由于温度梯度较大而具备充足的晶体生长动力学基础，使得晶体的生长速率较快；因此，即使在温度梯度较大的长样品容器两端，仍然长出了较大颗粒的钙钛矿单晶。

$MgSiO_3$ 钙钛矿孪晶的存在可能也与晶体的生长机制有关。$MgSiO_3$ 钙钛矿晶体属于 *Pbnm* 空间群，3 个轴的长度分别为 $a=0.4780$ nm，$b=0.4933$ nm，$c=0.6902$ nm，并相互垂直[15]。我们利用旋进式照相机在对 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶进行检验的过程中，同样发现了与文献[7]中一样的孪晶，其衍射花样如图 6(a)所示。孪晶的两个晶体的 c[001]轴重合，一个晶体的[110]轴与另一个晶体的[$\bar{1}$10]轴重合，a、b 轴互转约 90°，如图 6(b)所示。

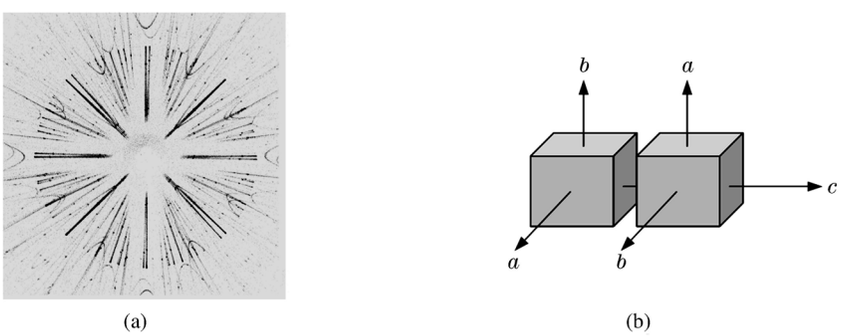


图 6 (a) 通过旋进式 X 射线照相得到的钙钛矿孪晶体的衍射花样；(b) $MgSiO_3$ 钙钛矿孪晶示意图

Fig. 6 (a) The X-ray diffraction pattern of $MgSiO_3$ perovskite twin crystal by the procession X-ray camera;
(b) Schematic diagram for the $MgSiO_3$ perovskite twin crystal

从 $MgSiO_3$ 钙钛矿单晶定向过程中晶体的特点发现，与 Shatskiy 等[9]观察到的一样，晶体在温度梯度方向生长的晶轴为[110]。晶体沿着一个[110]轴向纵向生长，沿着[110]和[001]轴横向生长，两个[110]轴和一个[001]轴正是 Si-O 八面体的 3 个轴向。而[110]轴向是由较短的 Si—O 键长所形成的

轴，说明 $MgSiO_3$ 钙钛矿沿着 Si-O 多面体的短轴生长；因此在高温高压下，构建 Si-O 多面体可能是硅酸盐矿物生长的基础。$MgSiO_3$ 钙钛矿晶体虽然不是立方结构，有微弱的各向异性，但是其 a 轴和 b 轴的长度相差很小，并且两轴附近原子的排列结构也类似。从生长速率的表达式可以看出，在样品容器内，垂直于温度梯度的晶轴生长较慢，其原因是温度梯度小，使得驱动力不足，而大的温度梯度使晶体生长的驱动力更大。$MgSiO_3$ 钙钛矿孪晶的存在说明[101]轴和$[\bar{1}01]$轴并无实质差别。也因此孪晶体中两个晶体的 a 轴和 b 轴互相旋转约 90°后，仅产生一个很小的角度，这个角度为 $2\arctan(a/b-1)\approx2°$，如此小的角度对晶体生长动力学或者说其各向异性性质的影响不大。

从含水量的结果可以看出，虽然水在 $MgSiO_3$ 钙钛矿晶体生长过程中起重要作用，但是生长出的 $MgSiO_3$ 钙钛矿的含水量很低，说明本质上高压下的钙钛矿结构非常紧密，含水能力非常低，这一结构特征与过渡地幔的瓦兹利石和林伍德石有明显不同[16-17]。由此看来，下地幔是一个相对干燥的圈层。

4　结 束 语

单晶生长是一个极其复杂的热动力学过程，其研究涉及到物理学、化学、材料科学等多个交叉学科，以及理论与实验等手段的综合运用。在现有实验技术下，控制高温高压条件下单晶的生长过程还有相当大的难度。然而，通过不同条件下多次实验结果的对比，发现和分析实验结果的细微差别，能更好地理解晶体生长的热动力学过程。在前人的基础上，改进实验方法，发展实验技术，以推动单晶生长理论和实验水平的发展。

References：

[1] Dziewonski A M, Anderson D L. Preliminary reference Earth model [J]. Phys Earth Planet Inter, 1981, 25(4): 297-356.

[2] Katsura T, Yoneda A, Yamazaki D, et al. Adiabatic temperature profile in the mantle [J]. Phys Earth Planet Inter, 2010, 183(1/2): 212-218.

[3] Strixrude L, Hemly R J, Fei Y, et al. Thermoelasticity of silicate perovskite and magnesiowustite and stratification of the earth's mantle [J]. Science, 1992, 257(5073): 1099-1101.

[4] Ito E, Takahashi E. Post-spinel transformations in the system Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 and some geophysical implications [J]. J Geophys Res, 1989, 94(B8): 10637-10646.

[5] Maynard J. Resonant ultrasound spectroscopy [J]. Phys Today, 1996, 49(1): 26-31.

[6] Liu L G. Post-oxide phase of forsterite and enstatite [J]. Geophys Res Lett, 1975, 2(10): 417-419.

[7] Ito E, Weidner D J. Crystal growth of $MgSiO_3$ perovskite [J]. Geophys Res Lett, 1986, 13(5): 464-466.

[8] Dobson D P, Jacobsen S. The flux growth of magnesium silicate perovskite single crystal [J]. Am Miner, 2004, 89(5/6): 807-811.

[9] Shatskiy A, Fukui H, Matsuzaki T, et al. Growth of large (1 mm) $MgSiO_3$ perovskite single crystals: A thermal gradient method at ultrahigh pressure [J]. Am Miner, 2007, 92(10): 1733-1749.

[10] Litasov K, Ohtani E, Langenhorst F, et al. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle [J]. Earth Planet Sci Lett, 2003, 211(1/2): 189-203.

[11] Paterson M S. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials [J]. Bull Mineral, 1982, 105(1): 20-29.

[12] Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO_2-H_2O system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's mantle [J]. Earth Planet Sci Lett, 2000, 182(3/4): 209-221.

[13] Xu J, Yamazaki D, Katsura T, et al. Silicon and magnesium diffusion in a single crystal of $MgSiO_3$ perovskite [J]. J Geophys Res, 2011, 116(B12): B12205.

[14] Min N B. The Physical Basis of Crystal Growth [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technical Publishers, 1982: 15-16. (in Chinese)
闵乃本. 晶体生长的物理基础 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 15-16.

[15] Ito E, Matsui Y. Synthesis and crystal-chemical characterization of $MgSiO_3$ perovskite [J]. Earth Planet Sci Lett, 1978, 38(2): 443-450.

[16] Kawamoto T, Hervig R H, Holloway J R. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle [J]. Earth Planet Sci Lett, 1996, 142(3/4): 587-592.

[17] Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. Solubility of water in the in the α, β and γ phases of $(Mg, Fe)_2SiO_4$ [J]. Contrib Mineral Petrol, 1996, 123(4): 345-357.

Synthesis of the Single Crystal of $MgSiO_3$ Perovskite in Capsules with Different Lengths

XU Jun-Shan[1,2], WU Xiao-Ping[2]

(1. *Institute of Crustal Dynamics, China Earthquake Administration, Beijing* 100085, *China*;
2. *School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: $MgSiO_3$ perovskite is the most abundant material in the Earth's lower mantle. It is very difficult to obtain single crystal of $MgSiO_3$ perovskite due to its high pressure stability over 22 GPa. Thus synthesis of $MgSiO_3$ perovskite, especially the large grain size single crystal, is extremely important to investigate the properties of lower mantle. In this study, the details of synthesizing the single crystal of $MgSiO_3$ perovskite with large grain size were presented. Our synthesis experiments were conducted at a condition of 25 GPa and 1 500 ℃ using a 5 000 t Kawai-type multi-anvil apparatus. The results using different lengths of Pt capsule showed the large grain size perovskite crystal can also be obtained even at the large temperature gradient area in longer Pt capsule, which is different from previous experimental results. It is suggested that a large temperature gradient in the sample capsule can increase the nucleation density, however, it can also boost the crystal growth of perovskite and thus crystal can grow at a fast speed. Furthermore, the perovskite growth mechanism was investigated through analysis of twin crystal, which is important to understand the characteristics of the crystal growth of $MgSiO_3$ perovskite at high pressures.

Key words: $MgSiO_3$ perovskite; single crystal; crystal growth; lower mantle; high pressure and temperature; twin crystal