

Стабильность соединения GaGeO_3OH при барическом воздействии (до 30 ГПа) по данным КР-спектроскопии

Спивак А. В.^{ORCID}, Искрина А. В.^{ORCID}, Сеткова Т. В.^{ORCID}, Захарченко Е. С.^{ORCID}, Вирюс А. А.^{ORCID}

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, spivak@iem.ac.ru

Аннотация. Приведены результаты КР-спектроскопии нового соединения GaGeO_3OH . Экспериментально полученный спектр комбинационного рассеяния GaGeO_3OH имеет топологию, схожую с КР спектрами фазы Эгг (природного и синтетического AlSiO_3OH и модельного MgSiO_4H_2). В высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния зарегистрировано несколько широких полос колебаний OH^- -групп, что свидетельствует о наличии нескольких позиций водорода в кристаллической структуре GaGeO_3OH . С помощью *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния при высоких давлениях установлена зависимость смещения положения основных полос спектра GaGeO_3OH от давления. По данным рамановской спектроскопии до ~ 30 ГПа выявлено, что GaGeO_3OH претерпевает возможные структурные изменения при ~ 4 и ~ 14 ГПа.

Ключевые слова: фаза Эгг, синтез, галлий, высокие давления, ячейка с алмазными наковальнями, КР-спектроскопия.

Stability of the GaGeO_3OH compound at high pressure (up to 30 GPa) according to Raman spectroscopy data

Spivak A. V.^{ORCID}, Iskrina A. V.^{ORCID}, Setkova T. V.^{ORCID}, Zakharchenko E. S.^{ORCID}, Virus A. A.^{ORCID}

D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, spivak@iem.ac.ru

Abstract. The results of Raman spectroscopy of the new compound GaGeO_3OH are presented. The experimentally obtained Raman spectrum of GaGeO_3OH has a topology similar to the Raman spectra of the Egg phase (natural and synthetic AlSiO_3OH and model MgSiO_4H_2). In the high-frequency region of the Raman spectra, a group of wide OH^- vibration bands is recorded, which indicates the presence of several hydrogen positions in the crystal structure of GaGeO_3OH . Using *in situ* Raman spectroscopy at high pressures, the dependence of the shift in the position of the main bands of the GaGeO_3OH Raman spectrum on the pressure was established. According to the data of Raman spectroscopy up to ~ 30 GPa, it was revealed that the GaGeO_3OH undergoes the possible structural changes at ~ 4 and ~ 14 GPa.

Keywords: phase Egg, synthesis, gallium, germanium, high pressure, DAC, Raman spectroscopy.

Введение

Германаты и галлогерманаты являются важным классом материалов, привлекающим большой интерес благодаря подходящему сочетанию структурных, оптических, механических, электромагнитных и других свойств для широкого спектра применений в различных устройствах (Belokoneva, 1994; Bu et al., 1998; Zhang et al., 2012; Luo et al., 2017; Lipina et al., 2019). Более того, ранее было показано, что германаты являются модельными аналогами силикатов глубинных геосфер (Ringwood et al., 1963; Reid et al., 1970; Ringwood, 1970), что было подтверждено и в более современных работах (Finger et al., 2000; Thomas et al., 2008; Stan et al., 2017). С другой стороны, галлий является химическим аналогом алюминия – их внешние электронные оболочки идентичны друг другу подобно паре Si–Ge. Данное геохимическое сходство алюминия с галлием и кремния с германием позволяет использовать систему $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в качестве высокobarной модели системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, при изучении которой большая часть исследований была сконцентрирована на изучении стабильности фазы Эгг AlSiO_3OH (пространственная группа (пр. гр.) $P2_1/n$), впервые полученной Эгглтоном в 1978 г. (Eggleton et al., 1978). Позже было показано, что фаза Эгг стабильна в условиях переходной зоны *PT* до 21.5 ГПа при 1500 °С (Fukuyama et al., 2017). *In situ* структурный анализ при высоком давлении фазы Эгг AlSiO_3OH показал, что до 16 ГПа ось *b* является наиболее сжимаемым направлением, а угол β уменьшается (Schulze et al., 2018). *Ab initio* исследование струк-

туры и относительной стабильности полиморфов MgSiO_4H_2 предсказало новую фазу MgSiO_4H_2 (пр. гр. $P4_32_12$) с полем стабильности в диапазоне 0–14 ГПа при 1500 °С (Solomatova et al., 2022). Новое соединение GaGeO_3OH , синтезированное при 7 ГПа и 1000 °С (Спивак и др., 2025) рассматривается в качестве аналога фазы Эгг (AlSiO_3OH).

Цель данной работы – изучение стабильности соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH при барическом воздействии методом *in situ* КР-спектроскопии.

Образец

Соединение GaGeO_3OH кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ (14) с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.5785(1) \text{ \AA}$; $b = 4.4605(3) \text{ \AA}$; $c = 7.2469(4) \text{ \AA}$; $V = 242.87(02) \text{ \AA}^3$; $\beta = 97.519(2)^\circ$, при этом образует отдельные кристаллы белого цвета изометрической формы псевдокубического габитуса размером до 5–8 мкм (Спивак и др., 2025).

Для проведения изучения методом КР-спектроскопии были отобраны единичные кристаллы по возможности максимального размера ~ 8 мкм.

КР-Спектроскопия

Эксперименты по КР-спектроскопии высокого давления проводились в ячейке с алмазными наковальнями (DAC) при давлениях до 30 ГПа. DAC были оснащены наковальнями с размером рабочей поверхности 250 мкм. Ограничивающая прокладка из рениевой фольги толщиной 200 мкм была предварительно продавлена примерно на 30 мкм, а затем в ней было просверлено отверстие диаметром ~ 125 мкм. В получившуюся «камеру» было загружено несколько кристаллов GaGeO_3OH . В качестве среды, передающей давление, использовался NaCl. Использование хлорида натрия оправдано для давлений до ~ 30 ГПа (Mi, 2013). Давление определялось по калиброванному сдвигу линии флуоресценции рубина R1 (рубиновая сфера диаметром примерно 5 мкм была помещена внутрь «камеры» ячейки с алмазными наковальнями).

КР-спектры кристаллов GaGeO_3OH при стандартных условиях, а также в ячейке с алмазными наковальнями снимали на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром $\sim 5 \mu\text{m}$. Время накопления сигнала составляло 540 сек (3×180 сек). Полученные спектры были обработаны в программе Fityk 1.3.1.

КР-спектроскопия соединения GaGeO_3OH при стандартных условиях (в условиях окружающей среды)

Фактор-групповой анализ для кристаллической структуры GaGeO_3OH (пр. гр. $P2_1/c$) предлагает следующее распределение колебательных мод: ИК активные $18A_u + 18B_u$ ($\Gamma_{\text{acoustic}} = A_u + 2B_u$); КР активные $18A_g + 18B_g$. Экспериментальный спектр комбинационного рассеяния для соединения GaGeO_3OH был получен в диапазоне 150–4000 cm^{-1} (рис. 1). Экспериментально полученный спектр комбинационного рассеяния имеет топологию, схожую с КР спектрами фазы Эгг (природного и синтетического AlSiO_3OH и модельного MgSiO_4H_2). Определенные волновые числа мод для GaGeO_3OH и соответствующие волновые числа мод для спектров комбинационного рассеяния AlSiO_3OH и MgSiO_4H_2 с отнесением полос к соответствующим колебаниям показаны в табл. 1. Отнесение основных колебательных мод было выполнено путем сравнения наших данных с исследованиями аналогичных соединений и общего положения полос на спектрах комбинационного рассеяния.

Полосы в низкочастотной области спектра $< 300 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 180, 190, 240, 267, 292$ и 311 cm^{-1}) можно отнести к либрационным и трансляционным колебательным модам (Michel et al., 1996; Shi et al., 2020). Полосы региона $300\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 339, 374, 387, 428, 477, 521, 603, 644, 701, 737, 826$ и 912) относятся к колебательным модам октаэдров GeO_6 и GaO_6 (Rudolph et al., 2002; Rao et al., 2005; Shi et al., 2020). Несколько широких полос $\sim 2330, 2436, 2878, 3152$ и 3430 cm^{-1} зафиксированы в области колебаний ОН-групп. Такое различное положение частот колебаний ОН $^-$ зависит как от длины $\text{O}\cdots\text{O}$, так и от угла Н-О-О в окружении связи О-Н $\cdots\text{O}$ (Hofmeister et al., 1999). Действительно,

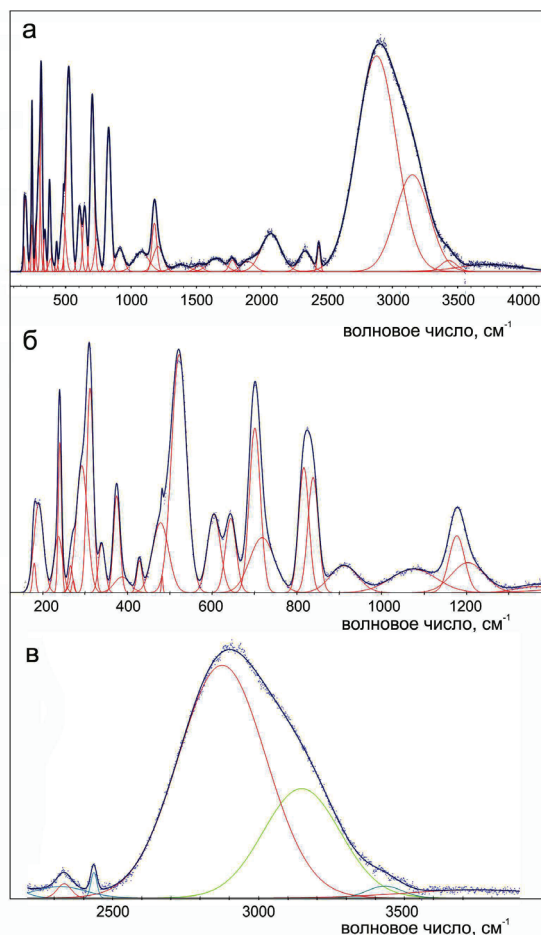


Рис. 1. КР-спектр соединения GaGeO_3OH : а – диапазон 150–4000 см^{-1} ; б – диапазон 150–1400 см^{-1} ; в – диапазон 2300–4000 см^{-1} .

Fig. 1. The Raman spectra of the compound GaGeO_3OH : а – range 150–4000 см^{-1} ; б – range 150–1400 см^{-1} ; в – range 2300–4000 см^{-1}

рассчитанные КР-спектры фазы Mg-Эгг предполагают наличие двух колебательных мод при ~ 2850 и ~ 3475 см^{-1} , соответствующих связям О–Н с различными структурными параметрами (Solomatova et al., 2022). Таким образом, группа широких полос, зарегистрированных в области колебаний ОН-спектров КР, указывает на наличие нескольких положений водорода в кристаллической структуре GaGeO_3OH .

КР-спектроскопия соединения GaGeO_3OH при высоких давлениях

При детальном изучении КР-спектров GaGeO_3OH до ~ 30 ГПа прослежена эволюция 15 КР полос (ν_3 – ν_{17}) при сжатии (рис. 2). Для полос в области колебаний ОН-групп тенденции изменения частот определить не удалось, поскольку интенсивности этих полос оказались относительно малы при сжатии и декомпрессии. В целом все полосы КР смещаются в область более высоких волновых чисел и становятся менее интенсивными с ростом давления. В результате обработки полученных спектроскопических данных были выявлены изменения коэффициентов зависимости сдвигов частот КР мод с ростом давления. На основании этого были выделены три диапазона давлений в зависимости от величины $\partial\nu/\partial P$ ($\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$) (табл. 2). Тренды изменения значений волнового числа для большинства полос в первой области давлений (от атмосферного давления до ~ 4 – 5 ГПа) характеризуются незначительным значением $\partial\nu/\partial P = 0.24$ – 1.23 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$. В то же время полосы валентного колебания GeO_6 (ν_{17} и ν_{13}) и полоса в области деформационных колебаний и/или колебаний изгиба GaO_6 (ν_{11}) имеют наибольшее значение $\partial\nu/\partial P = 3.98$ (0.28), 3.29 (0.18) и 3.09 (0.51) $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ соответственно. Следует отметить, что ν_{14} и ν_9 имеют отрицательное значение коэффициентов зависимости от давления. Некоторые менее интенсивные полосы ν_7 , ν_{10} и ν_{11} исчезают при ~ 4 – 5 ГПа

в конце первой области давления (рис. 2). Коэффициенты изменения значений волнового числа большинства полос во второй области давления (от ~ 4 –5 до ~ 14 ГПа) имеют более высокое значение $\partial\nu/\partial P = 0.51$ – 2.82 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ по сравнению с первой области. Это свидетельствует о том, что сжатие связей происходит более интенсивно во второй области давления. Полоса валентного колебания GeO_6 (ν_{17}) по-прежнему имеет наибольшее значение $\partial\nu/\partial P = 3.89$ (0.15) $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$. Оставшиеся «плечевые» полосы ν_4 , ν_5 , ν_9 и ν_{16} исчезают при ~ 14 ГПа в конце второй области давления (рис. 2). Исчезновение полос в КР спектре может быть связано с уменьшением интенсивности на общем фоне с ростом давления.

Таблица 1. Сравнение позиций полос спектров комбинационного рассеяния света AlSiO_3OH , MgSiO_4H_2 and GaGeO_3OH (см^{-1})

Table 1. Comparison of the positions of the Raman spectra bands of AlSiO_3OH , MgSiO_4H_2 and GaGeO_3OH (см^{-1})

Колебательные моды	$\nu\#$	Ga,Ge-Эгг GaGeO_3OH Синтезированная при 7 GPa/1000 °C Данная работа	Фаза Эгг AlSiO_3OH Синтезированная при 17 GPa/1000 °C (Xue et al., 2006)	Фаза Эгг AlSiO_3OH Включение в алмазе (Wirth et al., 2007)	Mg-Эгг MgSiO_4H_2 <i>Ab initio</i> (Solomatova et al., 2022)
O-Ga-O и/или O-Ge-O либрационные Ga-O и/или Ge-O трансляционные (Michel et al., 1996; Shi et al., 2020)	ν_1	179.53			
	ν_2	190.21			
	ν_3	240.09	255		
	ν_4	267.18			
	ν_5	291.76			
	ν_6	311.28			
GaO_6 деформационные колебания изгиба (Rudolph et al., 2002; Rao et al., 2005; Shi et al., 2020)	ν_7	338.82			
	ν_8	374.19	374	360	
	ν_9	386.86			
	ν_{10}	427.95	418	419	
	ν_{11}	477.50	474	478	
	ν_{12}	521.58	521	515	
GeO_6 валентные (Verweij et al., 1979; Okada et al., 2008).	ν_{13}	603.33	610		
	ν_{14}	643.78			
	ν_{15}	700.64	754	757	
	ν_{16}	737.08			
	ν_{17}	826.34	898	868	
	ν_{18}	912.11	940		
Не определена	ν_{19}	1076.29			
OH ⁻ либрации изгиба (Xue et al., 2006)	ν_{20}	1176.77	1232		
	ν_{21}	1204.81			
Не определена	ν_{22}	2068.82	2150	2155	
OH ⁻ валентные (Xue et al., 2006; Solomatova et al., 2022)	ν_{23}	2330.40			
	ν_{24}	2435.80	2450	2470	
	ν_{25}	2878.26	2800	2558	2850
	ν_{26}	3152.52		2695	
	ν_{27}	3430.69			3475

В третьей области давления (от ~ 14 до ~ 30 ГПа) мы наблюдали восемь оставшихся полос: ν_3 , ν_6 в области вибрационных O-Ga-O и/или O-Ge-O и трансляционных Ga-O и/или Ge-O колеба-

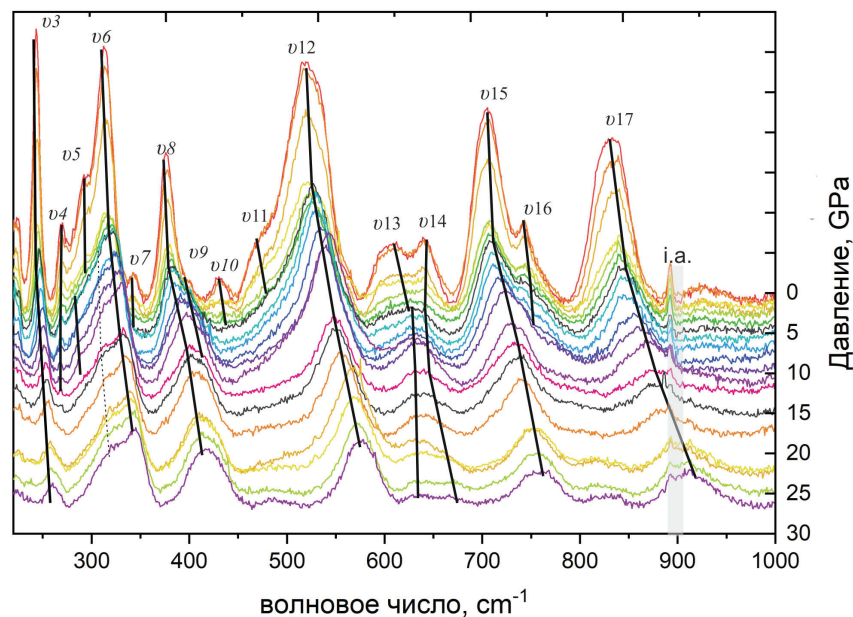


Рис. 2. Изменения КР-спектров GaGeO_3OH при давлении до ~30 ГПа. Серая область – инструментальный артефакт (i. a.) DAC

Fig. 2. Evolution of the Raman spectrum of GaGeO_3OH in pressure up to ~30 GPa. Grey area – an instrumental artefact (i. a.) of the DAC

ний; ν_8 , ν_{12} в области деформационных колебаний и/или колебаний изгиба GaO_6 ; ν_{13} , ν_{14} , ν_{15} , ν_{17} в области валентных колебаний GeO_6 . Большинство полос третьей области давления характеризуются более низким значением коэффициентов изменения значений волнового числа, чем во второй области. После декомпрессии все интенсивные полосы (ν_3 , ν_6 , ν_8 , ν_{12} , ν_{15} и ν_{17}) вернулись в исходное положение сдвига комбинационного рассеяния (рис. 3). Тем не менее, в спектрах КР образца «после ВД» наблюдается уменьшение интенсивности всех полос и почти полное исчезновение «плечевых» (ν_7 , ν_9 , ν_{10} , ν_{13} , ν_{14} , ν_{18} и ν_{19}) по сравнению с исходным образцом «до ВД» (рис. 3). Это явление может быть связано с аморфизацией образца под влиянием давления, подобное явление наблюдалось при воздействии давления и на другие соединения (например, Ruiz-Fuertes et al., 2016). Предыдущая работа по исследованию стабильности структурных характеристик фазы AlSiO_3OH при высоких давлениях показала, что ось b является наиболее сжимаемым направлением, а угол β уменьшается до 16 ГПа (Schulze et al., 2018). Это связано с тем, что длина связи Si-O_4 уменьшается,

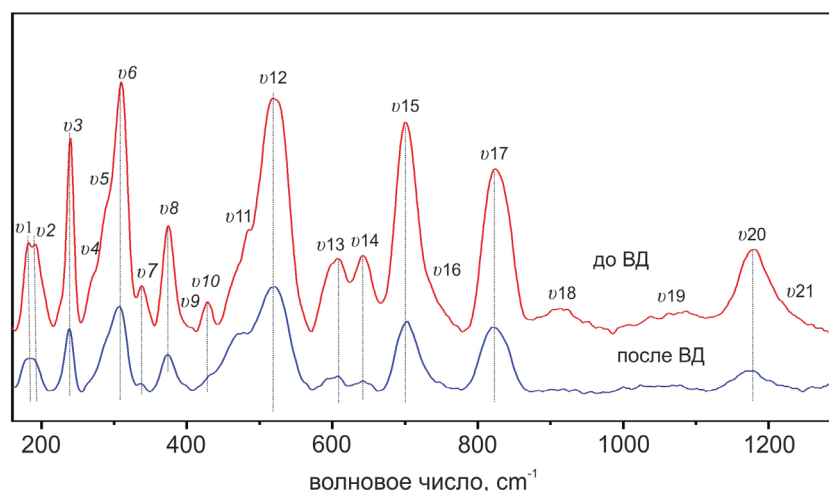


Рис. 3. КР-спектры GaGeO_3OH , полученные до и после высокого давления (ВД) при стандартных условиях

Fig. 3. Raman spectra of GaGeO_3OH obtained before and after a high pressure at the ambient condition

усиливая ее вплоть до давления 16 ГПа и при этом ослабляя связь О4-Н. В нашем случае тот же эффект мы наблюдали для полосы валентного колебания GeO_6 ($\nu 17$); во всех трех областях давления эта полоса имеет наибольшее значение $\partial\nu/\partial P$, что указывает на более сильное сжатие длины связи $\text{Ge}\cdots\text{O}$, по сравнению с другими.

Таблица 2. Коэффициенты изменения значений волновых чисел ($\partial\nu/\partial P$, $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$) КР-полос GaGeO_3OH

Table 2. Coefficients of change in the values of wave numbers ($\partial\nu/\partial P$, $\text{см}^{-1}/\text{GPa}$) of the Raman bands of GaGeO_3OH

$\nu\#$	$\partial\nu/\partial P$, $\text{см}^{-1}/\text{GPa}$		
	I	II	III
$\nu 3$	0.77 (0.06)	0.81 (0.06)	0.42 (0.01)
$\nu 4$	0.24 (0.03)	-0.04 (0.05)	Не определен*
$\nu 5$	0.82 (0.16)	1.26 (0.10)	Не определен
$\nu 6$	0.62 (0.17)	1.51 (0.12)	0.97 (0.06)
$\nu 7$	1.18 (0.06)	Не определен	Не определен
$\nu 8$	1.23 (0.12)	2.06 (0.04)	1.39 (0.08)
$\nu 9$	-0.07 (0.12)	1.70 (0.04)	Не определен
$\nu 10$	1.14 (0.34)	Не определен	Не определен
$\nu 11$	3.09 (0.51)	Не определен	Не определен
$\nu 12$	1.10 (0.16)	2.31 (0.09)	2.37 (0.05)
$\nu 13$	3.29 (0.18)	0.80 (0.08)	0.50 (0.02)
$\nu 14$	-0.88 (0.28)	0.51 (0.06)	2.10 (0.08)
$\nu 15$	0.65 (0.20)	2.82 (0.14)	1.98 (0.04)
$\nu 16$	1.10 (0.08)	0.88 (0.41)	Не определен
$\nu 17$	3.98 (0.28)	3.89 (0.15)	2.06(0.24)

Примечание. *Не определен – коэффициент не определен по причине низкой интенсивности/исчезновения полосы в КР-спектре.

Заключение

Фактор-групповой анализ предсказывает, что 36 мод являются КР активными. Экспериментально полученный спектр комбинационного рассеяния имеет топологию, схожую с КР спектрами фазы Эгг (природного и синтетического AlSiO_3OH и модельного MgSiO_4H_2). В высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния зарегистрирована группа широких полос колебания OH^- , что свидетельствует о наличии нескольких позиций водорода в кристаллической структуре GaGeO_3OH .

С помощью *in situ* КР-спектроскопии нового соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH при высоких давлениях установлена зависимость смещения положения основных полос спектра КР от давления до ~ 30 ГПа. Изменение спектральных картин КР с изменением значений коэффициента ($\partial\nu/\partial P$), сопровождающееся исчезновением нескольких полос при давлениях ~ 4 ГПа и ~ 14 ГПа, указывает на возможные структурные трансформации. Полоса, соответствующая валентному колебанию GeO_6 , характеризуется наибольшим значением коэффициента ($\partial\nu/\partial P$), что свидетельствует о наиболее сжимаемой связи $\text{Ge}\cdots\text{O}$ во всем диапазоне давлений до ~ 30 ГПа.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №24-27-00078.

Литература

1. Литвин Ю. А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Изд-во: Наука, 1991.

2. Спивак А. В., Искрина А. В., Сеткова Т. В., Хасанов С. С., Кузьмин А. В., Захарченко Е. С., Вирюс А. А. Синтез и структурные характеристики нового соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2025.
3. Belokoneva E. L. The structures of new germanates, gallates, borates, and silicates with laser, piezoelectric, ferroelectric, and ion-conducting properties // *Russian Chemical Reviews*. 1994. V. 63. P. 533–549. <https://doi.org/10.1070/rc1994v063n07abeh000103>.
4. Bu X., Feng P., Gier T. E., Zhao D., Stucky G. D. Hydrothermal synthesis and structural characterization of zeolite-like structures based on gallium and aluminum germanates // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. V. 120. P. 13389–13397. <https://doi.org/10.1021/ja983042k>.
5. Eggleton R. A., Chappell B. W. The crystal structure of stilpnomelane. Part III: Chemistry and physical properties // *Mineralogical Magazine*. 1978. V. 42. P. 361–368. <https://doi.org/10.1180/minmag.1978.042.323.06>.
6. Finger L. W., Hazen R. M. Systematics of High-Pressure Silicate Structures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2000. V. 41. P. 123–155. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.5>.
7. Fukuyama K., Ohtani E., Shibasaki Y., Kagi H., Suzuki A. Stability field of phase Egg, AlSiO_3OH at high pressure and high temperature: Possible water reservoir in mantle transition zone // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2017. V. 112. P. 31–35. <https://doi.org/10.2465/jmps.160719e>.
8. Lipina O. A., Surat L. L., Chufarov A. Y., Tyutyunnik A. P., Enyashin A. N., Baklanova I. V., Belova K. G., Baklanova Y. V., Zubkov V. G. Structural, electronic, and optical studies of $\text{BaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Gd-Lu}$) germanates with a special focus on the $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ geometry // *CrystEngComm*. 2019. V. 21. P. 6491–6502. <https://doi.org/10.1039/c9ce01282f>.
9. Luo H., Fang L., Xiang H., Tang Y., Li C. Two novel low-firing germanates $\text{Li}_2\text{MGe}_3\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) microwave dielectric ceramics with spinel structure // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. 1622–1627. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.107>.
10. Mi Z. Strength, Elasticity and Phase Transition Study on NaCl and MgO-NaCl Mixture to Mantle Pressures // The University of Western Ontario, 2013.
11. Michel D., Colomban P., Abolhassani S., Voyron F., Kahn-Harari A. Germanium Mullite: Structure and Vibrational Spectra of Gels, Glasses and Ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 1996. V. 16. P. 161–168. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00145-X](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00145-X).
12. Rao R., Rao A. M., Xu B., Dong J., Sharma S., Sunkara M. K. Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 98. <https://doi.org/10.1063/1.2128044>.
13. Reid A. F., Ringwood A. E. The crystal chemistry of dense M_3O_4 polymorphs: High pressure Ca_2GeO_4 of K_2NiF_4 structure type // *Journal of Solid State Chemistry*. 1970. V. 1. P. 557–565. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90142-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90142-8).
14. Ringwood A. E., Seabrook M. High-pressure phase transformations in germanate pyroxenes and related compounds // *Journal of Geophysical Research*. 1963. V. 68. P. 4601–4609. <https://doi.org/10.1029/jz068i015p04601>.
15. Ringwood A. E. Phase transformations and the constitution of the mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1970. V. 3. P. 109–155. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(70\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0031-9201(70)90047-6).
16. Rudolph W. W., Pye C. C., Irmer G. Study of gallium(III) nitrate hydrate and aqueous solutions: Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations of gallium(III) water clusters // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2002. V. 33. P. 177–190. <https://doi.org/10.1002/jrs.842>.
17. Ruiz-Fuertes J., Gomis O., León-Luis S. F., Schrod T. N., Manjón F. J., Ray S., Santamaría-Pérez D., Sans J. A., Ortiz H. M., Errandonea D., Ferrer-Roca C., Segura A., Martínez-García D., Lavín V., Rodríguez-Mendoza U. R., Muñoz A. Pressure-induced amorphization of $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanoboxes // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. P. 25701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/2/025701>.
18. Schulze K., Pamato M. G., Kurnosov A., Ballaran T. B., Glazyrin K., Pakhomova A., Marquardt H. High-pressure single-crystal structural analysis of AlSiO_3OH phase egg // *American Mineralogist*. 2018. V. 103. P. 1975–1980. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6562>.
19. Shi F., Qiao H. Influence of hydrothermal reaction time on crystal qualities and photoluminescence properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. V. 31. P. 20223–20231. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04542-w>.
20. Solomatova N. V., Caracas R., Bindi L., Asimow P. D. Ab initio study of the structure and relative stability of MgSiO_4H_2 polymorphs at high pressures and temperatures // *American Mineralogist*. 2022. V. 107. P. 781–789. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7937>.
21. Stan Camelia V., Dutta Rajkrishna, Cava Robert J., Prakapenka Vitali B., and Duffy Thomas S. High-Pressure Study of Perovskites and Postperovskites in the $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{GeO}_3$ System // *Inorganic Chemistry*. 2017. V. 56 (14). P. 8026–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00774>.

22. Thomas S. M., Koch-Müller M., Kahlenberg V., Thomas R., Rhede D., Wirth R., Wunder B. Protonation in germanium equivalents of ringwoodite, anhydrous phase B, and superhydrous phase B // *American Mineralogist*. 2008. V. 93. P. 1282–1294. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2739>.
23. Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate «Phase Egg» in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil) // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. V. 259. P. 384–399. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.041>.
24. Xue X., Kanzaki M., Fukui H., Ito E., Hashimoto T. Cation order and hydrogen bonding of high-pressure phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: An NMR and Raman study // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 850–861. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2064>.
25. Zhang J. H., Kong F., Xu X., Mao J. G. Crystal structures and second-order NLO properties of borogermanates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. V. 195. P. 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.045>.