

Синтез и структурные характеристики нового соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH

Спивак А. В.¹, Искрина А. В.¹, Сеткова Т. В.¹, Хасанов С. С.², Кузьмин А. В.², Захарченко Е. С.¹, Вирюс А. А.¹

¹ Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, spivak@iem.ac.ru

² Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, Черноголовка

Аннотация. Впервые синтезировано новое соединение GaGeO_3OH при температуре 1000 °С и давлении 7 ГПа в виде белых кристаллов изометрической формы псевдокубического габитуса размером до 8 мкм.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что полученная структура соответствует известному типу AlSiO_3OH (Phase EGG). Синтетическое соединение GaGeO_3OH кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: $a = 7.5785(1)$, $b = 4.4605(3)$, $c = 7.2469(4)$ Å, $\beta = 97.519(2)^\circ$, $V = 242.87(02)$ Å³. Предложен механизм вхождения атомов водорода в структуру.

На основе полученных структурных данных синтетическое соединение GaGeO_3OH можно рассматривать в качестве аналога фазы Эгг AlSiO_3OH .

Ключевые слова: фаза Эгг, синтез, галлий, германий, кристаллическая структура.

Synthesis and structural characteristics of a new compound GaGeO_3OH – an analogue of the Egg phase AlSiO_3OH

Spivak A.V.¹, Iskrina A.V.¹, Setkova T.V.¹, Khasanov S.S.², Kuzmin A.V.², Zakharchenko E.S.¹, Viryus A.A.¹

¹ D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, spivak@iem.ac.ru

² Osipyan Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

Abstract. For the first time, a new compound GaGeO_3OH was synthesized at a temperature of 1000 °C and a pressure of 7 GPa. The white crystals of a new compound up to 8 μm in size have an isometric pseudocubic habit. X-ray structural analysis showed that the obtained structure corresponds to the known type AlSiO_3OH (Phase EGG). The synthetic compound GaGeO_3OH crystallizes in a monoclinic structure with the space group $P2_1/n$, the unit cell parameters $a = 7.5785(1)$, $b = 4.4605(3)$, $c = 7.2469(4)$ Å, $\beta = 97.519(2)^\circ$, $V = 242.87(02)$ Å³. A mechanism for the incorporation of hydrogen atoms into the structure is proposed. Based on the obtained structural data, the synthetic compound GaGeO_3OH can be considered as an analogue of the phase Egg AlSiO_3OH .

Keywords: phase Egg, synthesis, gallium, germanium, crystal structure.

Введение

Одним из актуальных направлений экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии является изучение фаз высокого давления возможных резервуаров H_2O переходной зоны мантии. В рамках модельной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ большая часть исследований была сосредоточена на изучении фазы Эгг, впервые описанной (Eggleton et al., 1978). Позднее эта фаза была обнаружена в составе включений в сверхглубоких алмазах (Wirth et al., 2007). Кристаллическая структура AlSiO_3OH , включая положение водорода, была решена и уточнена с помощью высокоразрешающей рентгеновской порошковой дифракции: $a = 7.14409(2)$ Å, $b = 4.33462(1)$ Å, $c = 6.95253(2)$ Å и $\beta = 98.396(1)^\circ$, $Z = 4$, $V_0 = 212.99(1)$ Å³, пространственная группа (пр. гр.) $P2_1/n$ (Schmidt et al., 1998). Модельный конечный член MgSiO_4H_2 (пр. гр. $P2_1/n$) твердого раствора $\text{M}^{3+}_{1-x}\text{M}^{2+}_x\text{SiO}_4\text{H}_{1+x}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Cr}$; $\text{M}^{2+} = \text{Mg, Fe}$), где $x = 0.35$, был синтезирован при 24 ГПа и 1400 °С (Bindi et al., 2020).

В данной работе представлены результаты синтеза нового соединения GaGeO_3OH – аналога фазы Эгг AlSiO_3OH , а также данные по морфологии, химическому составу и уточнению его кристаллической структуры.

Синтез

Эксперименты по синтезу проводились с использованием установки с наковальной тороидального типа в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН). Установка с наковальной тороидального типа является модификацией установки с наковальной Бриджмена (Литвин, 1991). В качестве исходного материала использовалась порошкообразная смесь оксидов галлия (99.5 %) и германия (99.9 %). Оксиды смешивались в соотношении 1:1 и помещались в Pt-ампулу с добавлением избытка деионизированной воды. Эксперимент проводился при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Давление определялось с использованием стандартного полиморфизма Bi (при 2.55, 2.7 и 7.7 ГПа), Ti (при 3.67 ГПа) и Ba (5.5 ГПа) с точностью ± 0.25 ГПа. Температура регулировалась и измерялась термопарой (Pt70Rh30/Pt94Rh6) с точностью $\pm 20^\circ\text{C}$. После эксперимента образец охлаждался до 20°C со скоростью $300 \pm 50^\circ\text{C/s}$.

СЭМ, ЭЗРСА

Форму полученных кристаллов, структуру поверхности и состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с использованием детекторов вторичных и отраженных электронов, а также энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (INCAx-sight) для количественного анализа. Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ (ЭЗРСА) исследуемых образцов выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов 0.2 нА, размере зонда 0.3 мкм. Время анализа составляло 70 с. В качестве эталонов для количественного определения основных элементов использовали: для Ge – Ge металл, для Ga – GaP.

Рентгеноструктурный эксперимент и анализ

Рентгеноструктурный анализ был проведен методом порошковой дифракции. Съемка порошковых дифракционных спектров проводилась на приборе BRUKER D8 Advance с использованием рентгеновской трубки с медным катодом, капилляра для исследования небольших количеств образца и схемы Иогансона для фокусировки рентгеновского излучения. Капилляр 0.30 мм был заполнен неплотно мелкодисперсным порошком синтезированного соединения.

Наряду с острыми дифракционными пиками спектр содержал и широкий диффузный максимум, происходящий от рассеяния на аморфном материале капилляра. В дальнейшем для лучшей аппроксимации фона спектра этот диффузный максимум был учтен как вклад от побочной аморфной фазы.

Разложение спектра на составляющие его пики и уточнение параметров пиков и всего спектра в целом, определение параметров решетки и соответствующее индентирование наблюдаемых дифракционных максимумов проводились по стандартным процедурам программы TOPAS. Особое внимание уделялось точности подгонки фона спектра, ибо в спектре наблюдались много слабых рефлексов. Полученные значения параметров решетки и характеристики дифракционного спектра были зафиксированы при решении структуры. Следует отметить, что решение задачи определения ячейки кристаллической структуры образца было устойчиво при разных вариантах выбора первых 25–40 рефлексов, с разным уровнем отсечения слабых пиков, и различных вариантов аналитической формы максимумов.

Для решения структуры применялся метод симуляции температурного отжига (Simulated annealing) в режиме сравнения экспериментального и теоретического спектров с использованием расширенных возможностей программного пакета TOPAS. Состав ячейки задавался как 4 атома Ga, 4 – Ge и 16 атомов кислорода, согласно данным элементного анализа и анализа заполнения пространства. В соответствии с вышеполученной группой симметрии $P2_1/n$ определялись координаты независимой части структуры, Ga₁Ge₁O₄. Решение структуры было также устойчивым, быстро выходило на разумную конфигурацию расположения атомов (атомы Ga и Ge в октаэдрическом окружении кислородных атомов) с фактором достоверности R_{wp} около 17 %.

Полученная модель структуры в дальнейшем уточнялась без ограничений по стандартной методике полнопрофильной подгонки рентгенодифракционных спектров (метод Ритвельда) в программе TOPAS до факторов достоверности R_{wp} около 4 % и $R_{bragg} - 1.5$ %, что является хорошим по-

казателем достоверности полученной и уточненной модели структуры. Полученная структура соответствует известному типу AlSiO_3OH (PhaseEGG).

Морфология, элементный состав и кристаллическая структура соединения GaGeO_3OH

В результате экспериментов во всем объеме капсулы образуется мелкокристаллический порошок. Белые кристаллы имеют изометрическую форму псевдокубического габитуса. Размер отдельных кристаллов достигает 5–8 мкм (рис. 1). Химический состав определен как Ga_2O_3 40.9 ± 0.8 , GeO_2 43.8 ± 0.8 мас. %. Кристаллы, использованные для рентгеноструктурного исследования, однородные по составу в пределах аналитической погрешности.

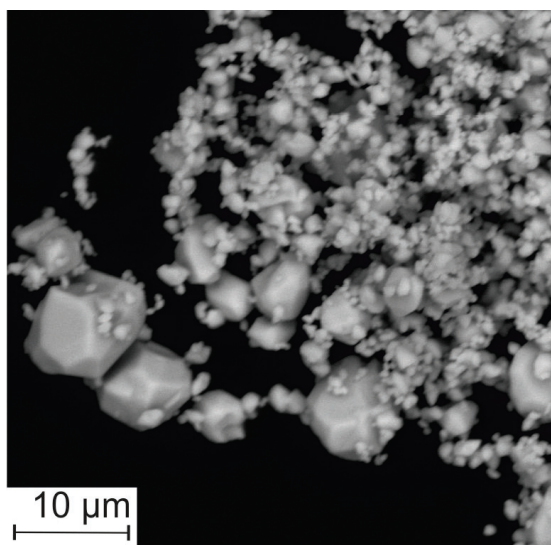


Рис. 1. СЭМ-изображения синтезированных кристаллов GaGeO_3OH

Fig. 1. SEM images of synthesized GaGeO_3OH crystals

Рентгеноструктурным анализом установлено, что фаза GaGeO_3OH кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ (14) с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.5785(1) \text{ \AA}$; $b = 4.4605(3) \text{ \AA}$; $c = 7.2469(4) \text{ \AA}$; $V = 242.87(02) \text{ \AA}^3$; $\beta = 97.519(2)^\circ$ (рис. 2). Структура GaGeO_3OH состоит из октаэдров GeO_6 , соединенных общими ребрами, и димера Ga_2O_{10} , аналогично чистой фазе Эгг AlSiO_3OH (Schmidt et al., 1998). Соединение указанных элементов для формирования структуры фазы Эгг аналогично соединению элементов другой высокобарной фазы – стишовита, у которого октаэдры, соединенные ребрами, образуют столбцы из октаэдров, соединенных углами. Две из наиболее длинных связей в октаэдрах GaO_6 и GeO_6 , Ge-O2 ($1.925 \text{ \AA}$) и Ge-O1 ($2.057 \text{ \AA}$), связаны с тетраэдрической полостью в структуре. Удлинение связей может указывать на присутствие там атома водорода. Вероятно, атом водорода не стабилен, а «мигрирует» между атомами кислорода в этой тетраэдрической полости.

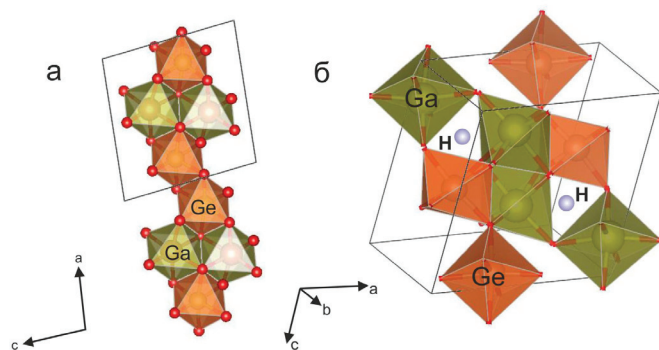


Рис. 2. Кристаллическая структура GaGeO_3OH : а – структурный димер в проекции а–с; б – элементарная ячейка и положение атома водорода в тетраэдрических отверстиях

Fig 2. Crystal structure of GaGeO_3OH : а – The structural module in а–с projection; б – the structure unit-cell and position of H atom in tetrahedral holes

В нашем случае атом водорода Н располагается в полиэдре, который образован атомами O1, O2, O4, O3, O1, O2, этот вывод был сделан на основании тетраэдрических искажений планарных групп Ga-Ga-Ge-O2 и Ga-Ga-Ge-O1, треугольники Ga-Ga-Ge с атомами кислорода в центре, размещенные вокруг предполагаемого положения водорода. Предполагается, что атом Н динамически разупорядочен между двумя положениями, близкими к O1 и O2 (рис. 2 б), что подтверждается наличием нескольких мод колебаний для группы OH по данным КР-спектроскопии (Спивак и др., 2025). Скорее всего атом Н расположен ближе к атому O2, чем к O1, так как искажение в тетраэдре Ga-Ga-Ge-O2 более выражено, чем в Ga-Ga-Ge-O1. Уточненные структурные параметры для соединения GaGeO₃OH, а также длины связей и величины углов в структуре представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Уточненные структурные параметры для соединения GaGeO₃OH
 Table 1. Refined structural parameters for the compound GaGeO₃OH

Атом	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселенность позиции	<i>B</i>
Ga	4e	0.43136(19)	0.5089(13)	0.28450(20)	1	0.202(30)
Ge	4e	0.18292(25)	0.4956(19)	0.58049(25)	1	0.202(30)
O1	4e	0.7582(21)	0.2233(20)	0.6200(21)	1	0.5
O2	4e	0.1136(21)	0.7852(17)	0.9880(20)	1	0.5
O3	4e	0.1466(23)	0.2124(19)	0.7625(23)	1	0.5
O4	4e	0.0224(23)	0.3055(17)	0.3932(21)	1	0.5

Таблица 2. Длины связей и величины углов для соединения GaGeO₃OH
 Table 2. Bond lengths and angle values for the GaGeO₃OH compound

Длины связей, Å		Величина угла, °	
Ge-O1	2.013	O1-Ge-O2	81.8(3)
Ge-O2	1.925	O1-Ge-O3	174.6(4)
Ge-O3	1.873	O1-Ge-O3	95.6(3)
Ge-O3	1.875	O1-Ge-O4	92.6(4)
Ge-O4	1.823	O1-Ge-O4	86.8(3)
Ge-O4	1.900	O2-Ge-O3	84.0(3)
Ср. знач. Ge-O	1.901	O2-Ge-O3	92.8(4)
		O2-Ge-O4	93.3(4)
		O2-Ge-O4	171.1(4)
		O3-Ge-O4	93.6(4)
		O3-Ge-O4	92.8(3)
		O3-Ge-O3	94.2(3)
		O4-Ge-O4	79.4(3)
Ga-O1	1.951	O1-Ga-O2	86.2(3)
Ga-O1	2.057	O1-Ga-O2	79.0(3)
Ga-O2	1.994	O1-Ga-O3	163.6(4)
Ga-O2	2.096	O1-Ga-O4	97.1(3)
Ga-O3	1.931	O1-Ga-O1	94.0(3)
Ga-O4	1.910	O2-Ga-O3	92.9(4)
Ср. знач. Ga-O	1.989	O2-Ga-O4	165.9(4)
		O2-Ga-O2	78.8(3)
		O3-Ga-O1	100.7(4)
		O3-Ga-O2	78.2(3)
		O3-Ga-O4	93.8(3)
		O4-Ga-O1	91.3(4)
		O4-Ga-O2	90.5(4)

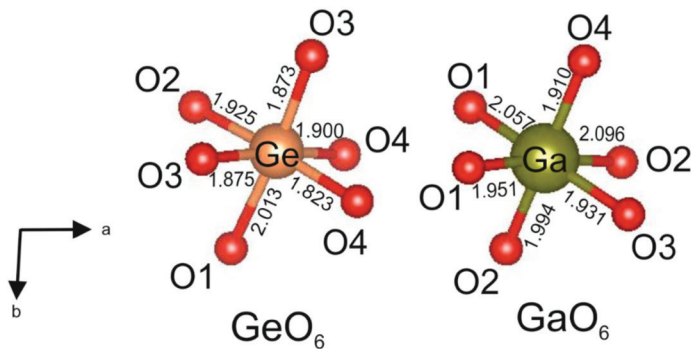


Рис. 3. The Ge···O and Ga···O bond lengths for GeO₆ and GaO₆ octahedrals, respectively
Fig. 3. Длины связей Ge···O и Ga···O в октаэдрах GeO₆ и GaO₆, соответственно

Параметры элементарной ячейки Ga,Ge-аналога фазы Эгг заметно отличаются по сравнению с AlSiO₃OH и MgSiH₂O₄ (табл. 3). Мы наблюдали общее расширение элементарной ячейки, связанное с увеличением параметров $a \sim 6\%$, $b \sim 3\%$, $c \sim 4\%$ по сравнению с чистым (синтетическим) AlSiO₃OH (Schulze et al., 2018). Объем элементарной ячейки GaGeO₃OH увеличивается на $\sim 12.4\%$ по сравнению с данными из (Schmidt et al., 1998), при этом значение угла β уменьшается на $\sim 1\%$.

Таблица 3. Параметры ячейки для фаз AlSiO₃OH, MgSiH₂O₄ и GaGeO₃OH
Table 3. Cell parameters for the AlSiO₃OH, MgSiH₂O₄ and GaGeO₃OH phases

Фаза	GaGeO ₃ OH (настоящая работа)	AlSiO ₃ OH (Schmidt et al., 1998)	AlSiO ₃ OH (Schulze et al., 2018)	MgSiH ₂ O ₄ (Bindi et al., 2020)
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	7.5785(1)	7.14409(2)	7.1848(12)	7.2681(8)
b , Å	4.4605(3)	4.33462(1)	4.327(2)	4.3723(5)
c , Å	7.2469(4)	6.95253(2)	6.963(2)	7.1229(7)
β , °	97.519(2)	98.396(1)	98.201(2)	99.123(8)
V , Å ³	242.87(02)	212.99(1)	214.08(17)	223.49(4)

Заключение

Впервые кристаллы GaGeO₃OH были синтезированы при температуре 1000 °С и давлении 7 ГПа. В результате получены белые кристаллы изометрической формы псевдокубического габитуса размером до 8 мкм.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что структура нового соединения GaGeO₃OH соответствует известному типу AlSiO₃OH (PhaseEGG). Синтетическое соединение GaGeO₃OH кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: $a = 7.5785(1)$, $b = 4.4605(3)$, $c = 7.2469(4)$ Å, $\beta = 97.519(2)^\circ$, $V = 242.87(02)$ Å³. Предложен механизм вхождения атомов водорода в структуру.

На основе полученных структурных данных синтетическое соединение GaGeO₃OH можно рассматривать как аналог фазы Эгг.

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., Захарченко Е. С., Вирюс А. А. Стабильность соединения GaGeO₃OH при барическом воздействии (до 30 ГПа) по данным КР-спектроскопии AlSiO₃OH // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2025.

3. Bindi L., Bendeliani A., Bobrov A., Matrosova E., Irifune T. Incorporation of Mg in phase Egg, AlSiO_3OH : Toward a new polymorph of phase H, MgSiH_2O_4 , a carrier of water in the deep mantle // *American Mineralogist*. 2020. V. 105. P. 132–135. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7204>.
4. 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>.
5. Hofmeister A. M., Cynn H., Burnley P. C., Meade C. Vibrational spectra of dense, hydrous magnesium silicates at high pressure: Importance of the hydrogen bond angle // *Am. Mineral*. 1999. V. 84. P. 454–464. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0330>.
6. 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).
7. 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>.
8. Schmidt M. W., Finger L. W., Angel R. J., Dinnebier R. E. Synthesis, crystal structure, and phase relations of AlSiO_3OH , a high-pressure hydrous phase // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. P. 881–888. <https://doi.org/10.2138/am-1998-7-820>.
9. 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>.
10. 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>.
11. 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>.
12. 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>.
13. 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>.