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 °C 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, β = 97.519(2) °, V = 242.87(02) Å^3. 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, β = 97.519(2) °, V = 242.87(02) Å^3. 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 Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O 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) A°, b = 4.33462(1) Å, c = 6.95253(2) Å и β = 98.396(1) Å, Z = 4, V_0 = 212.99(1) Å, пространственная группа (пр. гр.) $P2_1/n$ (Schmidt et al., 1998). Модельный конечный член $MgSiO_4H_2$ (пр. гр. $P2_1/n$) твердого раствора $M^{3+}_{1-x}M^{2+}_xSiO_4H_{1+x}$ (M^{3+} = Al, Cr; M^{2+} = Mg, Fe), где x = 0.35, был синтезирован при 24 ГПа и 1400 °C (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 наковальней тороидального типа в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН). Установка с наковальней тороидального типа является модификацией установки с наковальней 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 °C в течение 6 часов. Давление определялось с использованием стандартного полиморфизма Bi (при 2.55, 2.7 и 7.7 ГПа), Tl (при 3.67 ГПа) и Ba (5.5 ГПа) с точностью ± 0.25 ГПа. Температура регулировалась и измерялась термопарой (Pt70Rh30/Pt94Rh6) с точностью ± 20 °C. После эксперимента образец охлаждался до 20 °C со скоростью 300 ± 50 °C/c.

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 индицирование 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_{bregg} – 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.

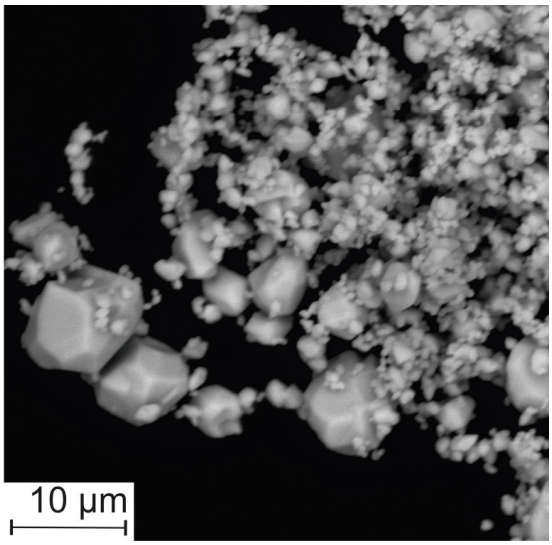

Рис. 1. СЭМ-изображения синтезированных кристаллов $GaGeO_3OH$

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) Å; b = 4.4605(3) Å; c = 7.2469(4) Å; V = 242.87(02) Å^3; β = 97.519(2)° (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 (1.925Å) и Ge-O1 (2.057Å), 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.

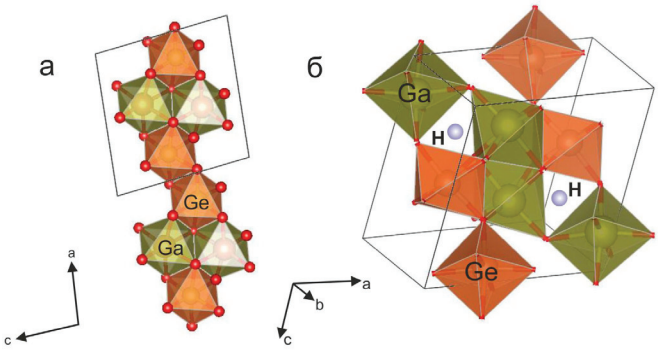

Рис. 2. Кристаллическая структура $GaGeO_3OH$: а – структурный димер в проекции a–c;
б – элементарная ячейка и положение атома водорода в тетраэдрических отверстиях

Fig 2. Crystal structure of $GaGeO_3OH$: a – The structural module in a–c projection;
b – the structure unit-cell and position of H atom in tetrahedral holes

В нашем случае атом водорода H 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 H 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 H 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 $GaGeO_3OH$, а также длины связей и величины углов в структуре представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Уточненные структурные параметры для соединения $GaGeO_3OH$
Table 1. Refined structural parameters for the compound $GaGeO_3OH$

Атом	Wyckoff	*x*	*y*	*z*	Заселенность позиции	*B*
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 $GaGeO_3OH$
Table 2. Bond lengths and angle values for the $GaGeO_3OH$ 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)

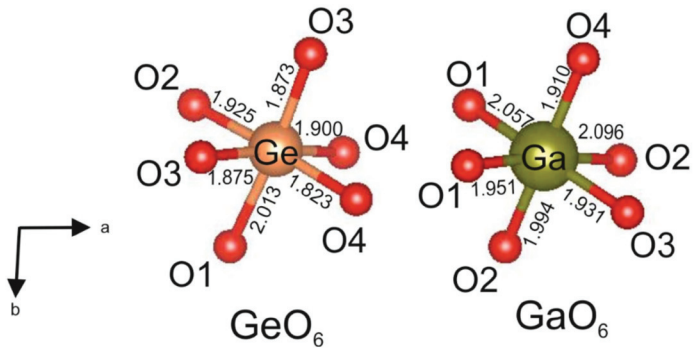

Рис. 3. The Ge···O and Ga···O bond lengths for GeO_6 and GaO_6 octahedrals, respectively
Fig. 3. Дины связей Ge···O и Ga···O в октаэдрах GeO_6 и GaO_6, соответсвенно

Параметры элементарной ячейки Ga,Ge-аналога фазы Эгг заметно отличаются по сравнению с $AlSiO_3OH$ и $MgSiH_2O_4$ (табл. 3). Мы наблюдали общее расширение элементарной ячейки, связанное с увеличением параметров *a* – ~ 6 %, *b* – ~ 3 %, *c* – ~ 4 % по сравнению с чистым (синтетическим) $AlSiO_3OH$ (Schulze et al., 2018). Объем элементарной ячейки $GaGeO_3OH$ увеличивается на ~ 12.4 % по сравнению с данными из (Schmidt et al., 1998), при этом значение угла β уменьшается на ~ 1 %.

Таблица 3. Параметры ячейки для фаз $AlSiO_3OH$, $MgSiH_2O_4$ и $GaGeO_3OH$
Table 3. Cell parameters for the $AlSiO_3OH$, $MgSiH_2O_4$ and $GaGeO_3OH$ phases

Фаза	$GaGeO_3OH$ (настоящая работа)	$AlSiO_3OH$ (Schmidt et al., 1998)	$AlSiO_3OH$ (Schulze et al., 2018)	$MgSiH_2O_4$ (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 $GaGeO_3OH$ были синтезированы при температуре 1000 °C и давлении 7 ГПа. В результате получены белые кристаллы изометрической формы псевдокубического габитуса размером до 8 мкм.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что структура нового соединения $GaGeO_3OH$ соответствует известному типу $AlSiO_3OH$ (PhaseEGG). 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, β = 97.519(2) °, *V* = 242.87(02) Å^3. Предложен механизм вхождения атомов водорода в структуру.

На основе полученных структурных данных синтетическое соединение $GaGeO_3OH$ 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 $GaGeO_3OH$ при бариеском воздействии (до 30 ГПа) по данным КР-спектроскопии $AlSiO_3OH$ // 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.
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 AlSiO3OH 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 β-Ga_2O_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.