

高压诱导 Sb_2O_4 等结构相变

王建宗

中国工程物理研究院研究生院, 北京

收稿日期: 2022年2月21日; 录用日期: 2022年3月18日; 发布日期: 2022年3月25日

摘要

四氧化二锑(Sb_2O_4)作为传统的阻燃剂和催化剂, 广泛应用于工业领域。 Sb_2O_4 作为一种混合价金属氧化物, 具备十分独特的结构和性质。本文利用同步辐射X射线衍射和金刚石对顶砧技术, 系统地研究了 Sb_2O_4 的高压结构特征, 发现其在3.2 GPa以上由正交相转变为单斜相, 并在50 GPa压力范围内保持稳定的单斜结构。通过吸收光谱对晶体的能带结构进行分析, 在压力升高过程中, 带隙能量经历了增大到减小的转变, 在30 GPa以上时带隙能量迅速随压力升高而降低。尽管 Sb_2O_4 在50 GPa压力范围内没有发现新的衍射峰, 但在30 GPa以上, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 发生了等结构相变。加压过程中, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 和高压亚稳相 $\beta'\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 的体弹模量发生了突变, 从100 GPa突增到190 GPa。这是因为 Sb^{3+} 的孤对电子在晶体空间内存在不均匀的库伦斥力, 导致晶体在受压过程中, 出现了性质的突变。

关键词

高压, 吸收光谱, 等结构相变

Isostructural Transition of Sb_2O_4 during Compression

Jianzong Wang

Graduate School of CAEP, Beijing

Received: Feb. 21st, 2022; accepted: Mar. 18th, 2022; published: Mar. 25th, 2022

Abstract

Antimony can form a series of oxides, including Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Sb_6O_{13} , Sb_2O and gaseous SbO . Among them, diantimony tetroxide (Sb_2O_4) is known as a conventional flame retardant and catalyst. As a mixed valence oxide mineral, diantimony tetroxide has interesting structures and properties. This mineral has two phases at ambient conditions, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ and $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$, and the latter was

considered as the thermodynamic stable structure. Using synchrotron X-ray diffraction combined with diamond anvil cell techniques, the structural evolution of Sb_2O_4 was studied under high pressure. According to *in situ* high-pressure absorption experiment, the properties of semiconductors change from band gap broadening to band gap narrowing above 30 GPa, the band gap of the Sb_2O_4 decreases normally with the increase of pressure. Even though no new diffraction peak was observed in XRD patterns up to 50 GPa pressure range, an isostructural transition in $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ happened above 30 GPa. The corresponding bulk moduli of monoclinic $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ and $\beta'\text{-Sb}_2\text{O}_4$ change abruptly, from 100 GPa to 190 GPa. There is an uneven Coulomb repulsion force in the crystal space of the lone pair electrons of Sb^{3+} , which leads to the sudden change of the properties of the crystal during compression.

Keywords

High Pressure, Absorption Spectrum, Isostructural Transition

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

四氧化二锑、 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 和 $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 分别于 19 世纪 40 年代在西班牙卢戈和意大利托斯卡纳的天然矿物中发现[1] [2]。由于具备 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 两种不同价态的锑离子, 具有两种配位结构形态, 使得混合价金属氧化物 Sb_2O_4 的结构备受关注[3] [4] [5]。现有报道证明, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 晶体在 27.3 GPa 压力范围内发生了明显的结构相变, 在 3.3 GPa 的静水压环境中, 晶体结构从 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (空间群 $Pna2_1$) 转变为 $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (空间群 $C2/c$), 且认为 β 高压相可能具备更为稳定的晶体结构[3]。该实验发现 β 相比 α 相具有更高的堆积密度和更好的热稳定性, 从而解释了 $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 具有异常稳定性的原因。然而, 最近的第一性原理计算指出 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 可能具备更加稳定的热力学稳定性[6], 在常压环境中具备更加稳定的结构。从总能量的角度来看, 这两相在环境温度和常压环境下的稳定性之间几乎没有差异, 通过过渡势垒的计算, 从 α 正交相到 β 单斜相的能量约为 0.9 eV/公式单位[6]。为了进一步研究单斜相的异常稳定性, 本文从持续加压的角度, 并配合高压吸收光谱实验, 继续研究晶体在高压下的结构特征, 从而得出 Sb_2O_4 的结构稳定性的机理及高压结构演变规律。

2. 实验方法

2.1. 高压同步辐射实验

利用金刚石对顶砧(DAC)设备, 以粉晶 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 为实验样品, 在 Argonne National Laboratory 光源 13 线站进行同步辐射高压衍射实验, 所用 X 射线的波长为 0.4340 Å, 金刚石砧使用台面为 300 μm 的金刚石, T301 垫片的孔径为 120 μm 。本次高压实验使用金粉作为压力标定, 实验选用的传压介质为硅油, 本次实验目标为收集晶体加压至 50 GPa 的衍射数据, 加压步距为 1 GPa 左右。

2.2. 高压原位吸收实验

利用北京高压科学研究中心自行设计搭建的吸收光谱系统进行测试, 由于该设备设计为透射型吸收, 在进行实验准备过程中, 需要注意样品的透光性。本次高压原位吸收实验采用金刚石台面为 300 μm 的

DAC 进行加压, 样品需进行预压处理, 将粉晶 Sb_2O_4 挤压成透明的片状形态, 样品室直径约为 $180\ \mu\text{m}$, 本次实验压标选用 Ruby 进行标压[7], 传压介质选用硅油, 本次实验每 $5\ \text{GPa}$ 为一个测压步距。实验过程中, 先对样品室内空白区域进行背底数据的采集, 采集有光与无光两种状态的背底, 采集之后, 对样品信号进行采集, 最终计算并得到样品的吸收数据。

3. 实验结果与分析

3.1. 能带结构

如图 1 所示, 为本次高压原位吸收光谱实验中, 晶体在高压下的形态数据。从图中可以看出, 在加压过程中, 晶体的颜色变化极为细微, 肉眼识别难度较大, 但晶体的体积出现明显的收缩, 同时晶体的透明度也出现了细微变化。在 $6.3\ \text{GPa}$ 到 $22.4\ \text{GPa}$ 的加压过程中, 晶体的透明性出现了一定的增强, 持续加压后, 晶体出现了偏向橙色的转变。上述现象表明晶体的带隙在高压下出现了相应的变化, 需通过进一步的吸收光谱数据进行高压分析。

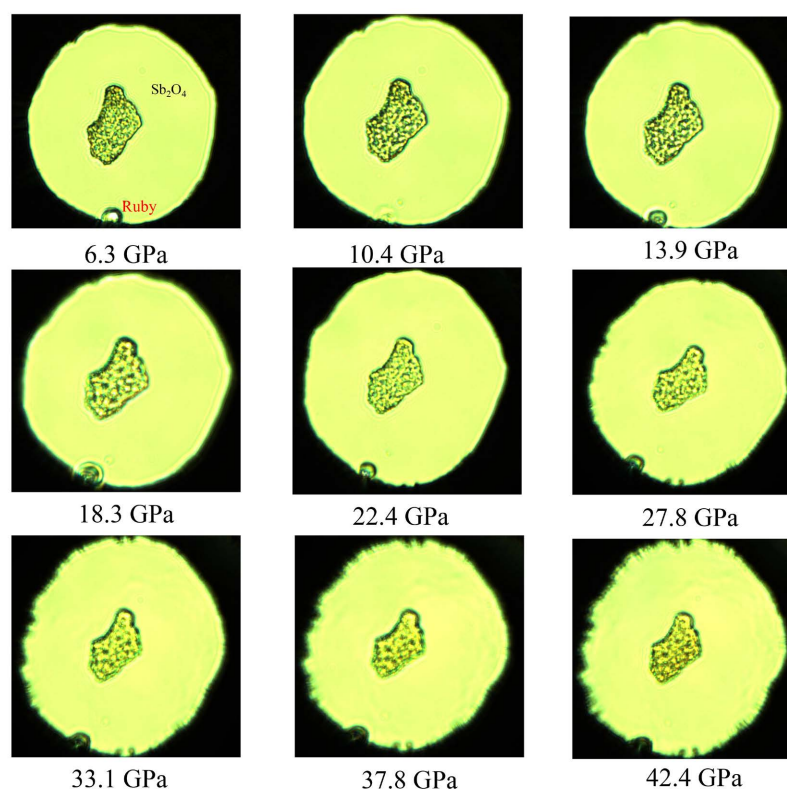


Figure 1. The optical images during compression

图 1. 晶体在高压下的形态

如图 2 左图所示, 为 Sb_2O_4 加压至 $42.4\ \text{GPa}$ 的吸收光谱数据, 从图中可以明显得出, 晶体的吸收数据在 $22.3\sim 27.8\ \text{GPa}$ 的压力区间内发生了明显的转变。在此基础上, 利用半导体禁带求导公式 $ahv = C(hv - E_g)^2$, 将吸收数据进行计算转换, 以 $h\nu$ 为横坐标, 以 $(Ah\nu)^2$ 为纵坐标, 其中 $h\nu$ 的值为 $1240/\text{波数}\lambda$, 而 A 为吸收系数。得到如图 2 右图所示吸收光谱数据, 通过对图 2 右图中的数据走势作切线交于横坐标, 得出带隙能量, 并绘制成图 3。由图 3 中带隙随压力的变化趋势可以得出, 在 Sb_2O_4 由正交相转变为单斜相的过程中, 带隙随压力的升高而展宽, 带隙能量由 $2.1\ \text{eV}$ 不断扩大; 在 $3\sim 12\ \text{GPa}$ 压力范围内, 晶体为

正交与单斜的混合相，带隙宽度继续扩大；在 12~22 GPa 压力范围内，此时晶体已经完全转变为单斜相 β - Sb_2O_4 ，而带隙宽度依旧在增大；当压力增大至 22~33 GPa 时，带宽出现了一个明显的平台趋势，之后随着压力升高至 33 GPa 以上，带隙能量出现了转折，带隙宽度逐渐减小。

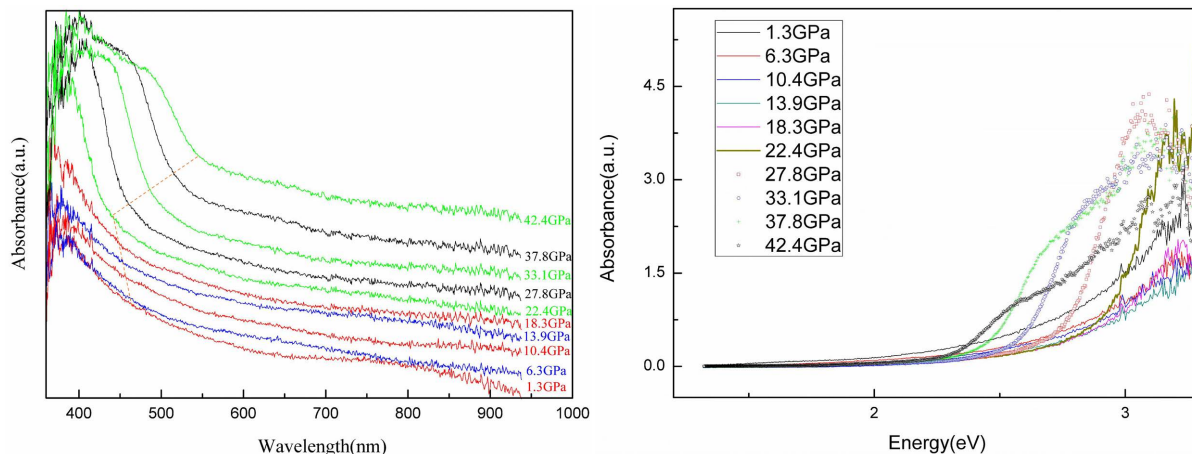


Figure 2. Absorption spectrum of Sb_2O_4 under high pressure
图 2. 高压下 Sb_2O_4 的吸收光谱

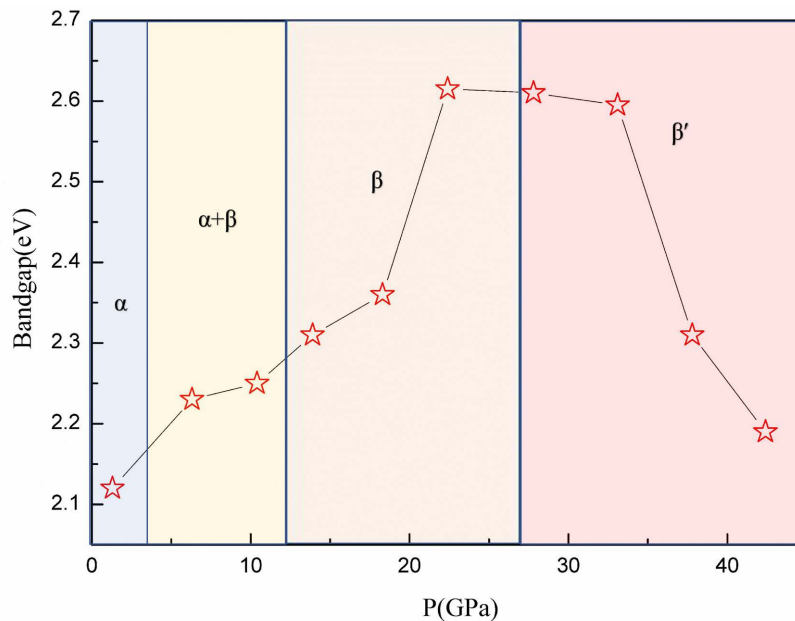


Figure 3. The bandgap of Sb_2O_4 under high pressure
图 3. 高压下 Sb_2O_4 的带隙能量变化

在加压过程中， β - Sb_2O_4 晶体的带隙经历了由增加到减小的趋势转变，可以定性的认为带隙趋势的转变与晶体的相变相对应，可以确认在加压到 42 GPa 的过程中， β - Sb_2O_4 出现了压力诱导的相变。

高压下晶体的能带结构会出现宽化趋势，从而导致带隙能量普遍的降低，也会有一些材料出现异常的变化。如 CuBiS_2 在由 0~3 GPa 的加压过程中，带隙能量由 0.38 eV 增加到 0.50 eV，这主要是因为 Γ 位置的导带底部能带收敛出现了能量的升高，带隙宽化，在此带隙演变的过程中同样存在一个带宽变化的压力平台区[8]。在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ 晶体的加压过程中，也出现了半导体带隙增大的现象，这与 Bi 原子孤对电子

的立体活性有关，高活性孤对电子的库伦斥力干扰了带隙能量随压力增高而降低的趋势[9]。之前的报道中，提到 Sb^{3+} 孤对电子轨道与 O 原子的 2p 电子轨道之间的相互作用会影响 Sb-5p 态与反键态之间的二次相互作用，从而产生更大的带隙[10]。由上述 3 种原因可以总结，随着压力增加，原子间距缩短，孤对电子立体活性逐渐被抑制[11] [12] [13] [14]，Sb-5s 轨道与 O 原子的 2p 轨道相互干扰，孤对电子对导带底部的收敛影响降低，带隙能量随压力升高而减小。

3.2. 晶体结构

本实验成功的利用 300 μm 台面的 DAC 设备将压力增加至 50.7 GPa，得到如图 4 所示的衍射数据，在 3.2 GPa 加压至 12.7 GPa 的过程中，存在明显的新衍射峰的形成与旧衍射峰的消失。在 2θ 为 $7^\circ\sim 8^\circ$ 的范围内，出现了一个明显增强的新衍射峰，这表明晶体的空间群发生了改变。对比之前的高压报道，我们发现，这与 Sb_2O_4 的高压研究报道的结果基本吻合，在该报道的高压实验中，晶体在 3.3 GPa 附近出现了由正交相转为单斜相的结构相变。实验再次验证了晶体存在压致结构相变的趋势[3]。随着压力的持续升高，衍射峰出现明显右移。根据衍射峰统一向高角度位移的趋势，可以判断晶体结构的各个方向在高压下均为压缩趋势。高压的作用效果是通过在晶体周围施加较大的压应力，导致晶体体积随压力的升高不断收缩。在这样的趋势下，晶体内部结构空间压缩，原子间距缩短，原子与原子之间的作用力会因距离的变化产生新的效果。当晶体结构出现位移或者原子间作用力发生较大改变时，晶体在高压下可能会出现新的相变。在加压至 50.7 GPa 的过程中，我们并未观测到明显的衍射峰变化，即在 12~50 GPa 的压力范围内，无明显的新衍射峰的生成与旧衍射峰的消失，无新的晶面出现，依靠衍射数据并未观测到存在明显的空间群变化。为了增强数据的细节观测，我们将 35.5~50.7 GPa 的所有衍射数据重新全部排列并放大展示，如图 4(b)所示，为高压下晶体的详细衍射数据。在加压至 35 GPa 以上压力区间时，依旧可以观测到 $10^\circ\sim 22^\circ$ 范围存在 11 个可以明确观测的衍射峰，表明晶体在此压力范围内依旧保持较好的晶体结构，晶体的高压稳定性较好。在该压力范围内，衍射峰依旧随压力的升高进行缓慢的蓝移，表明晶体的各向在持续压缩。

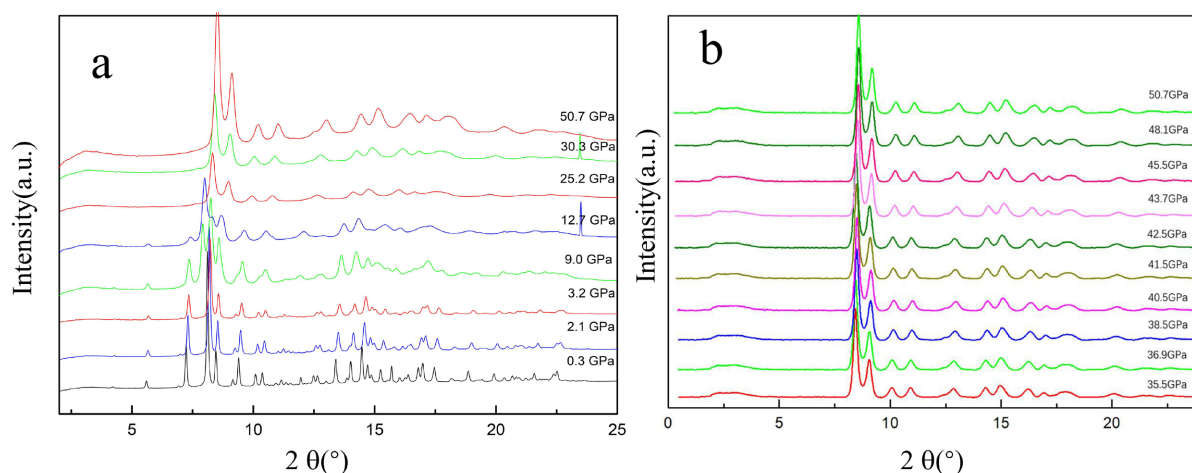


Figure 4. XRD patterns recorded during compression. The selected region shows the XRD patterns of the $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ phase from 35.5 GPa to 50.7 GPa

图 4. 粉晶样品 XRD 衍射数据(a)及 33.5 GPa~50.7 GPa 范围衍射数据(b)

对高压实验的衍射数据进行精修处理后，得到了 Rietveld 精修所得的晶胞参数[15]，将实验数据的精修结果进行统计，如图 5 所示，为 50 GPa 高压范围内晶胞参数随压力的变化趋势。

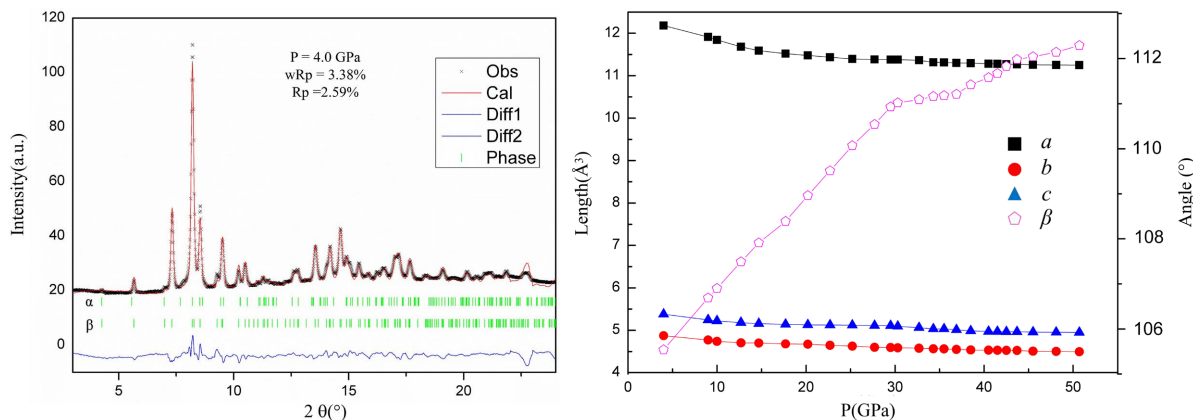


Figure 5. Pressure-induced changes in lattice parameters of Sb_2O_4 during compression

图 5. 精修得到的 Sb_2O_4 晶胞参数在高压下的变化趋势

从图 5 中可以明显得出，在 4.0 GPa 到 50.7 GPa 压力范围内，晶体的 a 、 b 、 c 长度随压力升高而被逐渐压缩。在加压过程中，可以看到 c 的压缩速率在 15 GPa 以内时明显高于 a 和 b ，这表明晶体在加压过程中表现出明显的各向压缩性差异，此时为正交相与单斜相的混合相晶体。随着压力的持续升高，当压力增加至 20 GPa 以上时，晶体压缩性的各项异性表现逐渐降低，晶体各轴的可压缩性差异极小，此时晶体已经完全变为单斜相。由上可知，低对称性的单斜结构居然表现出了更少的各项异性特征，为了验证这个奇特现象，我们对 α - Sb_2O_4 与 β - Sb_2O_4 的对称性进行了再次分析。通过对比晶体的基本单元结构及化学键长度，我们发现 α - Sb_2O_4 中各共价键的长度完全不相等，而在 β - Sb_2O_4 的结构中，共价键成中心对称，各 $Sb-O$ 键两两等长[6]。 α 相因其独特的电子结构而具有较少的对称型共价键，主要是由于 Jahn-Teller 畸变和孤对电子对电子结构的影响[6]。在加压至 30 GPa 压力以上时， β 角出现了由快到慢的增大趋势变化，在 β 角达到 110° 以上时，增加速度也出现了个平台并降速。这与同结构的 $BiSbO_4$ 在高压下的 β 角演变趋势相似，在 20 GPa 高压以上时， $BiSbO_4$ 晶体结构的 β 角也出现了明显的变化趋势减缓[16]。同时，与上文中高压吸收实验表明的相变压力相近，由于晶体结构在此压力下并未发生改变，因此可以确认这是一种高压诱导的等结构相变[17] [18] [19] [20]。

利用三阶 EOS 状态方程(Birch-Murnaghan Equation of State EOS) [21]，对晶体体积随压力增加而减小的趋势进行固体状态方程拟合，分析晶体在高压下的可压缩性特征。如公式(1)所示，方程中 B_0 为体弹模量， B'_0 为体弹模量的导数， V_0 代表同一状态下的初始体积。其中 B'_0 的取值一直是体弹模量研究的难题[11] [22]，在 Florent Occelli 等人的报道中，明确指出 B'_0 的取值越趋近于 4，状态方程拟合的体弹模量越有效[23]。在大量的高压晶体研究中，进行晶体的高压 $P-V$ 拟合时， B'_0 的取值经常会固定为 4，将三阶状态方程修正为二阶方程进行拟合[13]。

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

由于晶体在 33 GPa 左右时的吸收数据与晶胞参数均出现等结构相变的信号，且晶体的体积在 30~35 GPa 压力范围内的变化趋势出现了一定转折，固体状态方程无法一次性拟合。因此，以 35 GPa 为分界点进行两次拟合对比分析[18] [24]。

如图 6 所示，通过拟合 $P-V$ 曲线，得出 β - Sb_2O_4 晶体在 4~35 GPa 压力范围内的结构可压缩性特征，其体弹模量 $B_0 = 100 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$ ，该拟合结果与参考文献中所报道的 27 GPa 压力范围内 β - Sb_2O_4 的体弹

模量 $B_0 = 105 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$ 十分接近[3]。而在 35 GPa 以上的压力区间内, 通过拟合 35~50 GPa 压力区间的体弹模量, 得出晶体的体弹模量突变为 $B_0 = 190 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$ 。由于晶体体积压缩, 致密性增加, 同时孤对电子的库伦斥力因距离缩短而指数型增强, 非线性增强的内部作用力导致晶体的可压缩性急剧减小, 晶体等结构相变后 β' - Sb_2O_4 的体弹模量突增。

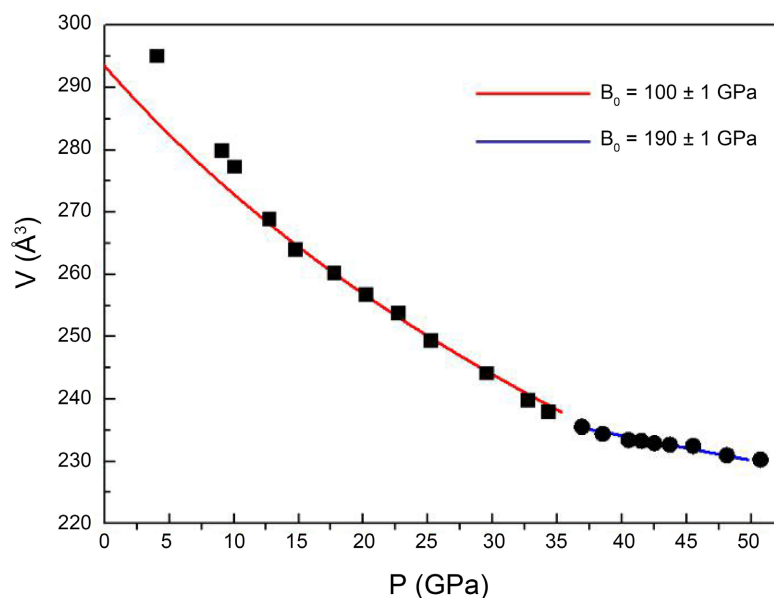


Figure 6. The red and blue solid curves are the Birch-Murnaghan equation of state fitted to the two phases.

图 6. 固体状态方程的拟合结果

4. 实验结果与分析

本文通过高压实验技术、同步辐射与吸收光谱相结合的方法, 系统研究了 Sb_2O_4 的高压结构演变过程。通过实验表明, 正交相 α - Sb_2O_4 在加压至 3.2 GPa 以上时, 先由正交相 α - Sb_2O_4 转变为单斜相 β - Sb_2O_4 , 发生第一次结构相变。持续加压至 30 GPa 后, 晶体的能带结构因孤对电子的干扰出现异常变化, 带隙宽度随压力的升高先变宽后缩窄, 这是由于孤对电子在空间内的不均匀库伦斥力随压缩距离的缩短而快速增加导致的; 同时晶体的晶胞参数 β 也在该压力区段出现明显的增速放缓, 上述异常表明晶体在同一单斜结构中发生了等结构相变。 β' - Sb_2O_4 相为 β - Sb_2O_4 的高压等结构相, 其体弹模量 $B_0 = 190 \text{ GPa}$ 。

参考文献

- [1] Rogers, D. and Skapski, A.C. (1964) Crystal Structure of Beta- Sb_2O_4 : New Polymorphy. Thomas Graham House, London.
- [2] Amador, J., Gutierrez, P.E., Monge, M.A., Rasines, I. and Ruiz, V.C. (1988) Diantimony Tetraoxides Revisited. *Inorganic Chemistry*, **27**, 1367-1370. <https://doi.org/10.1021/ic00281a011>
- [3] Orosel, D., Balog, P., Liu, H., Qian, J. and Jansen, M. (2005) Sb_2O_4 at High Pressures and High Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 2602-2607. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.05.037>
- [4] Ren, G., Wang, C., Xia, J., Liu, J. and Zhong, H. (2009) Synthesis of α - Sb_2O_4 Nanorods by a Facile Hydrothermal Route. *Materials Letters*, **63**, 605-607. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.049>
- [5] Zhou, X., Zhang, Z., Wang, J., Wang, Q., Ma, G. and Lei, Z. (2017) Sb_2O_4 /Reduced Graphene Oxide Composite as High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **699**, 611-618. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.434>

- [6] Kim, C.E., Yoo, S.H., Bahr, D.F., Stampfl, C. and Soon, A. (2017) Uncovering the Thermo-Kinetic Origins of Phase Ordering in Mixed-Valence Antimony Tetroxide by First-Principles Modeling. *Inorganic Chemistry*, **56**, 6545-6550. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00661>
- [7] Xu, J.A., Mao, H.K. and Bell, P.M. (1986) High-Pressure Ruby and Diamond Fluorescence: Observations at 0.21 to 0.55 Terapascal. *Science*, **232**, 1404-1406. <https://doi.org/10.1126/science.232.4756.1404>
- [8] Alsaleh, N.M., Shoko, E. and Schwingenschlogl, U. (2019) Pressure-Induced Conduction Band Convergence in the Thermoelectric Ternary Chalcogenide CuBiS₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 662-673. <https://doi.org/10.1039/C8CP05818K>
- [9] Bu, K., Luo, H., Guo, S., Li, M., Wang, D., Dong, H., Ding, Y., Yang, W. and Lu, X. (2020) Pressure-Regulated Dynamic Stereochemical Role of Lone-Pair Electrons in Layered Bi₂O₂S. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **22**, 9702-9707. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02893>
- [10] Walsh, A., Payne, D.J., Egdell, R.G. and Watson, G.W. (2011) Stereochemistry of Post-Transition Metal Oxides: Revision of the Classical Lone Pair Model. *Chemical Society Reviews*, **40**, 4455-4463. <https://doi.org/10.1039/c1cs15098g>
- [11] Locherer, T., Prasad, D.L.V.K., Dinnebier, R., Wedig, U., Jansen, M., Garbarino, G. and Hansen, T. (2011) High-Pressure Structural Evolution of HP-Bi₂O₃. *Physical Review B*, **83**, Article ID: 214102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214102>
- [12] Ghedia, S., Locherer, T., Dinnebier, R., Prasad, D.L.V.K., Wedig, U., Jansen, M. and Senyshyn, A. (2010) High-Pressure and High-Temperature Multianvil Synthesis of Metastable Polymorphs of Bi₂O₃: Crystal Structure and Electronic Properties. *Physical Review B*, **82**, Article ID: 024106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.024106>
- [13] Zou, Y., Zhang, W., Li, X., Ma, M., Li, X., Wang, C.H., He, B., Wang, S., Chen, Z., Zhao, Y. and Li, B. (2018) Pressure-Induced Anomalies and Structural Instability in Compressed Beta-Sb₂O₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 11430-11436. <https://doi.org/10.1039/C8CP00084K>
- [14] Efthimiopoulos, I., Kemichick, J., Zhou, X., Khare, S.V., Ikuta, D. and Wang, Y. (2014) High-Pressure Studies of Bi₂S₃. *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**, 1713-1720. <https://doi.org/10.1021/jp4124666>
- [15] Toby, B.H. (2001) *EXPGUI*, a Graphical User Interface for *GSAS*. *Journal of Applied Crystallography*, **34**, 210-213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
- [16] Errandonea, D., Munoz, A., Rodriguez-Hernandez, P., Gomis, O., Achary, S.N., Popescu, C., Patwe, S.J. and Tyagi, A. K. (2016) High-Pressure Crystal Structure, Lattice Vibrations, and Band Structure of BiSbO₄. *Inorganic Chemistry*, **55**, 4958-4969. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00503>
- [17] Zhao, J., Wang, L., Dong, D., Liu, Z., Liu, H., Chen, G., Wu, D., Luo, J., Wang, N., Yu, Y., Jin, C. and Guo, Q. (2008) Structure Stability and Compressibility of Iron-Based Superconductor Nd(O_{0.88}F_{0.12})FeAs under High Pressure. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13828-13829. <https://doi.org/10.1021/ja804229k>
- [18] Zhao, J., Xu, L., Liu, Y., Yu, Z., Li, C., Wang, Y. and Liu, Z. (2015) Isostructural Phase Transition in Bismuth Oxide Chloride Induced by Redistribution of Charge under High Pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 27657-27665. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07180>
- [19] Ji, C., Li, B., Liu, W., Smith, J.S., Majumdar, A., Luo, W., Ahuja, R., Shu, J., Wang, J., Sinogeikin, S., Meng, Y., Prakashenka, V.B., Greenberg, E., Xu, R., Huang, X., Yang, W., Shen, G., Mao, W.L. and Mao, H.K. (2019) Ultra-high-Pressure Isostructural Electronic Transitions in Hydrogen. *Nature*, **573**, 558-562. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1565-9>
- [20] Zhao, K., Wang, Y., Sui, Y., Xin, C., Wang, X., Wang, Y., Liu, Z. and Li, B. (2015) First Principles Study of Isostructural Phase Transition in Sb₂Te₃ under High Pressure. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, **9**, 379-383. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510091>
- [21] Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J.R. and Rose, J.H. (1986) A Universal Equation of State for Solids. *Solid State Physics*, **19**, L467-L473. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/20/001>
- [22] Pereira, A.L.J., Gracia, L., Santamaría-Pérez, D., Vilaplana, R., Manjón, F.J., Errandonea, D., Nalin, M. and Beltrán, A. (2012) Structural and Vibrational Study of Cubic Sb₂O₃ under High Pressure. *Physical Review B*, **85**, Article ID: 174108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174108>
- [23] Occelli, F., Farber, D.L., Badro, J., Aracne, C.M., Teter, D.M., Hanfland, M., Canny, B. and Couzinet, B. (2004) Experimental Evidence for a High-Pressure Isostructural Phase Transition in Osmium. *Physical Review Letters*, **93**, Article ID: 095502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.095502>
- [24] Yang, L., Dai, L., Li, H., Hu, H., Hong, M., Zhang, X. and Liu, P. (2021) High-Pressure Investigations on the Isostructural Phase Transition and Metallization in Realgar with Diamond Anvil Cells. *Geoscience Frontiers*, **12**, 1031-1037. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.05.017>