

Supporting Information

The pressure and temperature evolution of the $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ crystal structure using powder X-ray diffraction

Josu Sánchez-Martín¹, Daniel Errandonea^{1, *}, Houri Sadat Rahimi Mosafer²,
Wojciech Paszkowicz², Roman Minikayev², Robin Turnbull¹, Marek
Berkowski², Jordi Ibáñez-Insa³, Catalin Popescu⁴, Andrew Fitch⁵, Plácida
Rodríguez-Hernández⁶, Alfonso Muñoz⁶

¹ Departamento de Física Aplicada-ICMUV, Universidad de Valencia, Dr.
Moliner 50, Burjassot, 46100 Valencia, Spain

² Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotnikow 32/46,
Warsaw 02-668, Poland

³ Geosciences Barcelona (GEO3BCN), Spanish Council for Scientific
Research (CSIC), Lluís Solé i Sabarís s/n, 08028 Barcelona, Spain

⁴ CELLS-ALBA Synchrotron Light Facility, Cerdanyola del Vallès, 08290
Barcelona, Spain

⁵ European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs,
Grenoble 38000, France

⁶ Departamento de Física, MALTA-Consolider Team, Instituto de Materiales
y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna,
E-38200 Tenerife, Spain

*E-mail: daniel.errandonea@uv.es

Table S1. Crystal structure information of trigonal-type $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ at ambient conditions. Fit indicators of the Rietveld refinement (R_p , R_{exp} , and R_{wp}) and structural occupation factors SOF are also given.

Space group: $R3c$, $a = 10.81221(8) \text{ \AA}$, $c = 38.0262(3) \text{ \AA}$ and $Z = 21$.					
$R_{\text{wp}} = 4.46\%$, $R_{\text{exp}} = 1.61\%$, and $R_p = 3.08\%$.					
	site	x	y	z	SOF
Ca ₁	18b	0.26779(30)	0.14629(40)	0.94299(12)	1
Ca ₂	18b	0.27257(41)	0.13335(40)	0.83668(13)	1
Ca ₃	18b	0.38697(34)	0.17593(40)	0.03377(13)	1
Ca ₄	6a	0	0	0.26586(20)	1
Ca ₅	6a	0	0	0.07742(84)	0.5
V ₁	18b	0.30999(26)	0.13816(32)	0.13241(11)	1
V ₂	18b	0.34638(35)	0.14844(35)	0.23440(11)	1
V ₃	6a	0	0	0	1
O ₁	18b	0.27130(111)	0.06969(94)	0.09286(29)	1
O ₂	18b	0.22900(139)	0.22800(131)	0.14420(28)	1
O ₃	18b	0.27978(128)	-0.01396(110)	0.15577(28)	1
O ₄	18b	0.47792(101)	0.23921(127)	0.14021(32)	1
O ₅	18b	0.37562(89)	0.18501(135)	0.27998(27)	1
O ₆	18b	0.39619(112)	0.03418(108)	0.22455(32)	1
O ₇	18b	0.43262(127)	0.31761(134)	0.21488(30)	1
O ₈	18b	0.17019(97)	0.07737(142)	0.22332(34)	1
O ₉	6a	0	0	0.95341(48)	1
O ₁₀	18b	-0.01063(121)	0.14351(92)	0.01173(34)	1

Table S2. Atomic positions determined at different temperatures from refinements at 4(1) – 292(1) K.

		T = 4 K	T = 8 K	T = 10 K	T = 20 K	T = 30 K	T = 40 K
Ca ₁	x	0.26997(19)	0.26968(19)	0.26988(19)	0.26987(19)	0.26989(19)	0.26981(20)
	y	0.14704(24)	0.14736(24)	0.14728(24)	0.14764(24)	0.14737(24)	0.14737(24)
	z	0.94250(8)	0.94243(8)	0.94238(8)	0.94236(8)	0.94241(8)	0.94230(8)
Ca ₂	x	0.27401(22)	0.27398(22)	0.27424(22)	0.27416(22)	0.27402(22)	0.27423(22)
	y	0.13657(22)	0.13686(23)	0.13696(23)	0.13715(23)	0.13716(23)	0.13697(23)
	z	0.83606(8)	0.83599(8)	0.83597(8)	0.83593(8)	0.83594(8)	0.83586(8)
Ca ₃	x	0.38774(21)	0.38788(22)	0.38785(22)	0.38771(21)	0.38760(22)	0.38792(22)
	y	0.17564(24)	0.17637(24)	0.17625(24)	0.17653(24)	0.17644(25)	0.17648(25)
	z	0.03346(8)	0.03334(8)	0.03339(8)	0.03336(8)	0.03341(8)	0.03330(8)
Ca ₄	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0.26530(12)	0.26526(12)	0.26523(12)	0.26520(12)	0.26520(12)	0.26506(12)
Ca ₅	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0.07568(49)	0.07588(50)	0.07591(50)	0.07627(52)	0.07656(51)	0.07645(51)
V ₁	x	0.31071(17)	0.31069(17)	0.31065(16)	0.31076(16)	0.31087(17)	0.31057(17)
	y	0.13603(20)	0.13640(20)	0.13639(20)	0.13667(20)	0.13646(20)	0.13656(20)
	z	0.13175(7)	0.13166(7)	0.13168(7)	0.13165(7)	0.13164(7)	0.13157(7)
V ₂	x	0.34903(19)	0.34925(20)	0.34926(19)	0.34934(20)	0.34943(20)	0.34947(20)
	y	0.15077(20)	0.15049(20)	0.15063(20)	0.15065(20)	0.15071(20)	0.15069(20)
	z	0.23441(7)	0.23431(7)	0.23434(7)	0.23429(7)	0.23426(7)	0.23419(7)
V ₃	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0	0
O ₁	x	0.27919(68)	0.27954(69)	0.27923(69)	0.27846(69)	0.27754(70)	0.27763(71)
	y	0.08067(63)	0.07951(64)	0.07918(64)	0.07880(64)	0.07804(65)	0.07795(66)
	z	0.09175(18)	0.09192(18)	0.09193(18)	0.09204(18)	0.09198(19)	0.09203(19)
O ₂	x	0.22579(75)	0.22443(75)	0.22482(75)	0.22407(76)	0.22419(77)	0.22457(78)
	y	0.22039(7)	0.21932(74)	0.21985(73)	0.22019(74)	0.21967(75)	0.21997(76)
	z	0.14301(19)	0.14278(19)	0.14276(19)	0.14286(19)	0.14289(19)	0.14280(19)
O ₃	x	0.2815(76)	0.28214(76)	0.28226(76)	0.28181(76)	0.28311(77)	0.28220(78)
	y	-0.01672(69)	-0.01567(69)	-0.01589(69)	-0.01592(69)	-0.01552(70)	-0.01513(71)
	z	0.15276(17)	0.15280(17)	0.15260(17)	0.15274(17)	0.15274(17)	0.15269(17)
O ₄	x	0.48390(63)	0.48326(63)	0.48276(63)	0.48264(63)	0.48286(64)	0.48165(65)
	y	0.24586(75)	0.24586(76)	0.24501(76)	0.24579(76)	0.24599(77)	0.24425(78)
	z	0.13953(22)	0.13919(22)	0.13907(22)	0.13950(22)	0.13945(22)	0.13947(22)
O ₅	x	0.37626(65)	0.37856(66)	0.37864(66)	0.37900(66)	0.37953(67)	0.38022(67)
	y	0.18284(76)	0.18392(76)	0.18356(76)	0.18454(77)	0.18357(77)	0.18369(78)
	z	0.27727(17)	0.27735(17)	0.27730(17)	0.27732(17)	0.27744(18)	0.27707(18)
O ₆	x	0.40639(69)	0.40584(69)	0.40556(69)	0.40487(69)	0.40498(70)	0.40431(71)
	y	0.04062(67)	0.04137(68)	0.04034(67)	0.04029(68)	0.04128(69)	0.04093(70)
	z	0.22462(19)	0.22472(19)	0.22469(19)	0.22455(19)	0.22459(19)	0.22457(19)
O ₇	x	0.42773(72)	0.42850(73)	0.42781(73)	0.42777(73)	0.42852(74)	0.42825(75)
	y	0.31481(79)	0.31438(80)	0.31465(80)	0.31416(80)	0.31541(82)	0.31545(83)
	z	0.21355(18)	0.21376(18)	0.21362(18)	0.21371(18)	0.21378(18)	0.21354(19)

O ₈	x	0.17320(65)	0.17274(64)	0.17300(64)	0.17264(64)	0.17256(65)	0.17282(66)
	y	0.07714(81)	0.07723(82)	0.07774(82)	0.07754(82)	0.07710(82)	0.07803(84)
	z	0.22357(22)	0.22342(23)	0.22355(23)	0.22372(23)	0.22363(23)	0.22361(23)
O ₉	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0.95276(30)	0.95274(31)	0.95316(30)	0.95327(30)	0.95337(31)	0.95299(31)
O ₁₀	x	-0.00896(80)	-0.00891(81)	-0.00896(80)	-0.00976(80)	-0.00991(81)	-0.00934(82)
	y	0.14306(58)	0.14342(59)	0.14360(59)	0.14349(59)	0.14336(60)	0.14397(60)
	z	0.01211(20)	0.01204(21)	0.01217(21)	0.01197(21)	0.01203(21)	0.01199(21)

Table S2. Continuation.

		T = 50 K	T = 111 K	T = 155 K	T = 206 K	T = 255 K	T = 292 K
Ca ₁	x	0.27005(19)	0.26998 (19)	0.26999(19)	0.26990(19)	0.26996(20)	0.27342(23)
	y	0.14754(24)	0.14736 (24)	0.14735(24)	0.14722(25)	0.14741(25)	0.13640(25)
	z	0.94228(8)	0.94235 (8)	0.94244(8)	0.94252(8)	0.94257(8)	0.83613(8)
Ca ₂	x	0.27432(22)	0.27399 (22)	0.27385(22)	0.27356(23)	0.27334(23)	0.27342(23)
	y	0.13715(23)	0.13715 (23)	0.13687(23)	0.13679(24)	0.13651(24)	0.13640(25)
	z	0.83587(8)	0.83587 (8)	0.83598(8)	0.83607(8)	0.83610(8)	0.83613(8)
Ca ₃	x	0.38776(22)	0.38785 (22)	0.38762(22)	0.38751(22)	0.38711(23)	0.38710(23)
	y	0.17654(25)	0.17674 (25)	0.17641(25)	0.17608(26)	0.17596(26)	0.17562(27)
	z	0.03329(8)	0.03330 (8)	0.03345(8)	0.03353(8)	0.03357(8)	0.03356(8)
Ca ₄	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0.26508(12)	0.26506 (12)	0.26526(12)	0.26527(12)	0.26535(12)	0.26535(13)
Ca ₅	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0.07620(51)	0.07620 (49)	0.07654(46)	0.07651(45)	0.07623(44)	0.07613(43)
V ₁	x	0.31078(17)	0.31100 (17)	0.31078(17)	0.31098(17)	0.31080(17)	0.31119(17)
	y	0.13667(20)	0.13680 (20)	0.13639(20)	0.13651(20)	0.13644(21)	0.13662(21)
	z	0.13157(7)	0.13163 (7)	0.13174(7)	0.13186(7)	0.13192(7)	0.13199(7)
V ₂	x	0.34961(20)	0.34954 (20)	0.34900(20)	0.34930(20)	0.34909(21)	0.34916(21)
	y	0.15077(20)	0.15057 (20)	0.15072(20)	0.15089(21)	0.15095(21)	0.15107(21)
	z	0.23416(7)	0.23425 (7)	0.23437(7)	0.23448(7)	0.23450(7)	0.23453(7)
V ₃	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0	0
O ₁	x	0.27779(70)	0.27898 (69)	0.27715(69)	0.27813(70)	0.27645(71)	0.27459(71)
	y	0.07874(66)	0.07901 (65)	0.07824(64)	0.07926(64)	0.07936(65)	0.07930(65)
	z	0.09208(19)	0.09208 (18)	0.09204(19)	0.09208(19)	0.09218(19)	0.09239(19)
O ₂	x	0.22454(78)	0.22404 (77)	0.22446(77)	0.22453(78)	0.22389(80)	0.22421(81)
	y	0.22041(76)	0.22028 (74)	0.22044(75)	0.21987(76)	0.22005(77)	0.22120(78)
	z	0.14287(19)	0.14303 (19)	0.14306(19)	0.14342(19)	0.14348(19)	0.14362(20)
O ₃	x	0.28229(78)	0.28181(77)	0.28227(78)	0.28270(78)	0.28223(80)	0.28208(81)
	y	-0.01539(71)	-0.01569 (71)	-0.01609(71)	-0.01499(72)	-0.01540(73)	-0.01635(74)
	z	0.15251(17)	0.15246 (17)	0.15270(17)	0.15279(17)	0.15269(17)	0.15272(18)
O ₄	x	0.48263(64)	0.48243(63)	0.48326(64)	0.48322(64)	0.48309(65)	0.48351(66)
	y	0.24498(78)	0.24568(77)	0.24536(77)	0.24462(78)	0.24466(79)	0.24387(80)
	z	0.13954(23)	0.13919(22)	0.13918(22)	0.13909(22)	0.13921(23)	0.13920(23)

O ₅	x	0.38018(68)	0.37989 (66)	0.37764(66)	0.37734(66)	0.37659(67)	0.37474(68)
	y	0.18397(78)	0.18414 (77)	0.18277(77)	0.18212(78)	0.18093(79)	0.17960(79)
	z	0.27740(18)	0.27726 (17)	0.27722(18)	0.27729(18)	0.27737(18)	0.27725(18)
O ₆	x	0.40401(71)	0.40403 (70)	0.40475(70)	0.40356(71)	0.40435(73)	0.40416(74)
	y	0.04080(70)	0.04022 (69)	0.04111(69)	0.04066(70)	0.04133(71)	0.04117(72)
	z	0.22436(19)	0.22452 (19)	0.22467(19)	0.22480(19)	0.22488(20)	0.22493(20)
O ₇	x	0.42850(75)	0.42789 (74)	0.42825(74)	0.42830(75)	0.42807(76)	0.42801(77)
	y	0.31574(83)	0.31478 (81)	0.31500(81)	0.31488(83)	0.31501(84)	0.31483(85)
	z	0.21359(19)	0.21359 (18)	0.21350(18)	0.21357(18)	0.21349(19)	0.21348(19)
O ₈	x	0.17296(66)	0.17280 (65)	0.17347(65)	0.17368(66)	0.17358(67)	0.17393(68)
	y	0.07791(84)	0.07783 (83)	0.07846(83)	0.07900(84)	0.07908(86)	0.08020(88)
	z	0.22372(24)	0.22344 (23)	0.22355(23)	0.22352(23)	0.22377(23)	0.22387(24)
O ₉	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0.95334(31)	0.95313(31)	0.95309(31)	0.95332(31)	0.95317(31)	0.95327(23)
O ₁₀	x	-0.01024(82)	-0.01018(81)	-0.01038(79)	-0.01102(79)	-0.01177(79)	-0.01276(79)
	y	0.14352(60)	0.14269(59)	0.14292(59)	0.14198(59)	0.14114(60)	0.14029(60)
	z	0.01197(21)	0.01196(21)	0.01163(20)	0.01161(21)	0.01162(21)	0.01137(21)

Table S3. Crystal structure information of monoclinic-type $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ at 9.8(1) GPa. Goodness-of-fit indicators of the Rietveld refinement (R_p , R_{exp} and R_{wp}) and SOF are also given.

Space group: Cc , $a = 17.928(5) \text{ \AA}$, $b = 10.373(5) \text{ \AA}$, $c = 13.607(9) \text{ \AA}$, $\beta = 115.99(5)^\circ$ and $Z = 14$. $R_p = 7.26\%$, $R_{\text{exp}} = 9.14\%$, and $R_{\text{wp}} = 11.32\%$					
Atom	Site	x	y	z	SOF
Ca ₁	4a	0.6919(7)	0.2379(2)	0.1707(2)	1
Ca ₂	4a	0.4833(5)	0.0535(1)	0.1706(2)	1
Ca ₃	4a	0.4954(5)	0.4585(5)	0.1706(2)	1
Ca ₄	4a	0.8006(8)	0.2497(2)	0.4905(5)	1
Ca ₅	4a	0.5947(6)	0.0444(1)	0.4903(5)	1
Ca ₆	4a	0.5950(6)	0.4557(5)	0.4903(5)	1
Ca ₇	4a	0.6593(7)	0.2660(3)	0.8973(9)	1
Ca ₈	4a	0.8770(9)	0.4516(5)	0.8973(9)	1
Ca ₉	4a	0.8609(9)	0.0322(1)	0.8972(9)	1
Ca ₁₀	4a	0.2341(2)	0.25	0.2023(2)	1
Ca ₁₁	4a	0.4206(4)	0.25	0.7618(8)	0.5
V ₁	4a	0.5227(5)	0.2679(3)	0.6022(6)	1
V ₂	4a	0.2986(3)	0.0080(1)	0.6020(6)	1
V ₃	4a	0.2807(3)	0.4739(5)	0.6020(6)	1
V ₄	4a	0.4399(4)	0.2741(3)	0.2958(3)	1
V ₅	4a	0.6900(7)	0.4759(5)	0.2958(3)	1
V ₆	4a	0.1658(2)	0.4998(5)	0.2957(3)	1
V ₇	4a	0.5	0.25	0	1
O ₁	4a	0.5462(5)	0.3080(3)	0.7276(7)	1
O ₂	4a	0.3696(4)	0.0154(1)	0.7274(7)	1
O ₃	4a	0.3116(3)	0.4264(4)	0.7274(7)	1
O ₄	4a	0.4685(5)	0.1365(1)	0.5620(6)	1
O ₅	4a	0.2399(2)	0.1349(1)	0.5618(6)	1
O ₆	4a	0.3534(4)	0.4784(5)	0.5618(6)	1
O ₇	4a	0.4843(5)	0.4008(4)	0.5322(5)	1
O ₈	4a	0.8494(8)	0.4642(5)	0.5323(5)	1
O ₉	4a	0.1985(2)	0.3849(4)	0.5322(5)	1
O ₁₀	4a	0.6042(6)	0.2435(2)	0.5791(6)	1
O ₁₁	4a	0.7341(7)	0.3864(4)	0.5789(6)	1
O ₁₂	4a	0.7406(7)	0.1199(1)	0.5789(6)	1
O ₁₃	4a	0.4065(4)	0.2571(3)	0.1636(2)	1
O ₁₄	4a	0.6320(6)	0.4684(5)	0.1634(2)	1

O ₁₅	4a	0.6249(6)	0.0243(1)	0.1634(2)	1
O ₁₆	4a	0.4782(5)	0.4187(4)	0.3259(3)	1
O ₁₇	4a	0.7581(8)	0.3612(4)	0.3257(3)	1
O ₁₈	4a	0.0895(1)	0.4700(5)	0.3259(3)	1
O ₁₉	4a	0.5	0.1524(2)	0.3512(4)	1
O ₂₀	4a	0.6269(6)	0.4741(5)	0.3518(4)	1
O ₂₁	4a	0.7245(7)	0.1233(1)	0.3518(4)	1
O ₂₂	4a	0.3644(4)	0.2602(3)	0.3307(3)	1
O ₂₃	4a	0.2382(2)	0.1136(1)	0.3306(3)	1
O ₂₄	4a	0.2280(2)	0.3761(4)	0.3306(3)	1
O ₂₅	4a	0.5439(5)	0.25	0.1317(1)	1
O ₂₆	4a	0.4823(5)	0.0998(1)	-0.0392(1)	1
O ₂₇	4a	0.4142(4)	0.3319(3)	-0.0391(1)	1
O ₂₈	4a	0.5643(6)	0.3181(3)	-0.0391(1)	1

Table S4. Elastic constants obtained from DFT calculations for the trigonal structure. (including the hydrostatic pressure effect).

Elastic constant (GPa)	0 GPa	11.2 GPa
C ₁₁ , C ₂₂	81.2	133.7
C ₁₂	23.2	94.1
C ₁₃	32.5	81.3
C ₁₄ , -C ₂₄	-4.3	-7.3
C ₃₃	118.5	165.8
C ₄₄ , C ₅₅	34.9	23.6
C ₅₆	-4.3	-7.3
C ₆₆	29.0	19.8

Figure S1. Calculated phonon dispersion for the trigonal structure at 0 and 11.2 GPa. All phonon branches are positive, i.e. the structure is dynamically stable.

