

氧空位与水合协同调控 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) 电子结构

及光吸收性能的第一性原理研究*

康家毓 黄润杰 葛蒙 欧阳钢†

(湖南师范大学物理与电子科学学院, 低维量子结构与调控教育部重点实验室, 长沙 410006)

摘 要

三氧化钨水合物($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0, 1, 2$)在光电器件领域具有广泛的应用前景, 其物理与化学性质深受氧空位(Vo)缺陷的影响. 然而, 水合作用如何调控氧空位的形成, 以及其与缺陷态之间的协同耦合机制, 至今尚不明确. 为此, 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算, 系统研究了 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) 本征及含氧空位体系的电子结构与光吸收性能. 结果表明, 水合作用促使 WO_3 由三维网络结构转变为二维层状结构, 并引起带隙发生非线性变化. 氧空位的引入使体系由本征半导体转变为 n 型掺杂半导体, 临界氧空位浓度为 0.25%-0.38%. 通过分波态密度与键长分析, 揭示了不同水合度体系中, 氧空位诱导的局域 Jahn-Teller 畸变对 W-5d 和 O-2p 轨道贡献表现出差异化调控机制. 本研究从原子尺度阐明了水合与氧空位协同调控 WO_3 基材料电子结构与光吸收性能的微观物理图像, 为面向光电探测、电致变色及光催化等应用领域的材料功能化设计提供了理论依据.

关键词: WO_3 水合物, 氧空位, 电子结构, 第一性原理计算, Jahn-Teller 效应

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474226) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

1 引言

三氧化钨(WO_3)及其水合物 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)作为过渡金属氧化物的代表性材料, 在电致变色^[1]、光催化^[2]、光电转换^[3]及电化学储能^[4,5]等领域展现出广泛的应用前景. 该类材料以 WO_6 八面体为基本单元, 随着水合作用的程度增加($n = 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$), 八面体间的连接方式由三维共顶点网络逐步演变为氢键网络维系的二维层状结构^[6]. 这种结构的多样性赋予了 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)体系可调的物理和化学性质, 使其成为研究结构与性能关系的理想模型.

氧空位(Oxygen vacancy, Vo)是过渡金属氧化物中最普遍存在的本征点缺陷之一, 对材料的电子结构、光学吸收及电输运特性具有决定性的影响^[7-9]. WO_3 基材料中, 氧空位的形成使得 W 原子的价态由+6 价转变为+5 价, 并在禁带中引入局域化的施主态缺陷, 从而显著改变材料的电子结构、光吸收特性和电导率. 目前, 已有大量研究证实了氧空位在材料性能优化及器件工程应用中价值. 例如: 在锂金属负极仿生界面中, 氧空位可降低 Li^+ 迁移势垒^[10]; 在非晶 WO_3 模拟忆阻器中, 氧空位浓度梯度分布可实现忆阻器的模拟开关功能^[11]. 在电致变色薄膜中, 通过等离子体处理构建梯度氧空位, 可将光学调制范围提升至 85% 并加快响应速度^[12]. 值得关注的是, 层状结构赋予了水合物显著的各向异性, 从而诱导不同晶格位点上的氧空位产生丰富的电子特性. 此外, 水分子的介入会重塑缺陷处的局域化学环境^[13], 进而影响缺陷能级的位置及载流子速率. 然而, 目前关于 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)体系中不同浓度氧空位对电子结构调控的研究仍显不足, 对水合物中氧空位的形成能、缺陷态演变以及水分子与氧空位间的相互作用缺乏深入探讨.

鉴于此, 本文采用第一性原理计算方法, 系统研究了 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)本征体系及含氧空位体系的电子结构与光吸收性能. 重点分析了氧空位的形成能、

缺陷诱导的局域结构畸变、缺陷态能级位置以及轨道贡献的演变规律，旨在从原子尺度揭示水合与氧缺陷协同调控 WO_3 基材料电子结构的微观机制，为相关材料的功能化设计与性能优化提供理论指导。

2 计算方法

本文所有的计算均基于密度泛函理论(DFT)，使用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP)软件包完成^[14,15]。电子-电子间的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函^[16]描述，离子-电子间的相互作用则使用投影缀加平面波(PAW)^[17,18]方法处理。此方法计算得到的带隙小于实验值，这源于 PBE 泛函固有的带隙低估，这一现象在过渡金属氧化物中非常普遍。不过，在研究水合与缺陷效应时，PBE 泛函仍能正确反映相对变化规律。平面波截断能设置为 500 eV，结构优化的收敛标准为原子间 Hellmann-Feynman 力小于 0.01 eV/Å，电子自洽迭代的能量收敛精度优于 10^{-5} eV。布里渊区积分采用Γ中心的 Monkhorst-Pack 网格。为确保计算的准确性，不同体系的 k 点网格密度依据其倒易晶格大小进行选择，使得 k 点间距为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 。 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) 原胞计算采用的网格分别为 $8 \times 4 \times 4$ 、 $6 \times 3 \times 6$ 以及 $5 \times 5 \times 4$ 。采用正则系综和 Nosé 动力学^[19,20]，对 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)分别采用 $4 \times 2 \times 2$ 、 $2 \times 1 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞进行从头算分子动力学 (ab initio molecular dynamics, AIMD) 模拟以确认其热力学稳定性。温度设置为 300 K，时间步长 1 fs，总模拟时长 10 ps，其他参数与前文保持一致。

为模拟不同浓度的氧空位，我们定义氧空位浓度如下： $V_{\text{O}} = n_{\text{V}_\text{O}} / (n_{\text{W}} + n_{\text{O}})$ ， n_{V_O} 为空位数，取值为 1， n_{W} 为 W 原子数， n_{O} 为 O 原子数。然后构建了一系列超胞模型，对于单斜相 WO_3 ($\gamma\text{-WO}_3$)，分别采用 $2 \times 1 \times 1$ 、 $4 \times 1 \times 1$ 、 $4 \times 2 \times 1$ 、 $4 \times 2 \times 2$ 和

6×2×2 的超胞,对应的氧空位浓度依次为 6.25%、3.12%、1.56%、0.39%和 0.26%。对于 WO₃·H₂O, 采用 2×1×1、2×1×2、4×1×2 的超胞, 对应氧空位浓度为 2.50%、1.25%和 0.62%。对于 WO₃·2H₂O, 采用 2×1×1、2×1×2、4×1×2 的超胞, 对应氧空位浓度为 2.08%、1.04%和 0.52%。在构建缺陷模型时, 从超胞中移除一个中性氧原子, 随后对包含缺陷的体系进行充分的结构弛豫, 允许所有原子自由移动, 直至最大的原子间作用力小于 0.01 eV/Å, 优化后的 WO₃·nH₂O (n = 0, 1, 2)晶格参数如表 1 所示。

在本研究涉及的晶体结构中, 氧原子存在不等价位点。在γ-WO₃中, 由于 WO₆八面体的畸变和W原子的偏心位移, 存在三类不等价氧位点, 分别标记为 Vo(a)、Vo(b)和Vo(c) [图1(a)]。在WO₃·nH₂O (n = 1, 2)水合物中, 每个W原子与一个配位水分子中的氧(O_w)、一个端基氧(O_t)以及四个桥接氧(O_b)配位。移除配位水分子中的氧原子本质上对应水分子的脱附, 而非形成晶格氧空位。因此, 对于水合物体系, 本文仅讨论两类骨架氧空位: 端基氧空位 Vo(t)和桥接氧空位 Vo(b)。氧空位形成能(E_f)由下式计算^[21,22]:

$$E_f[V_o] = E_{\text{tot}}[V_o] - E_{\text{tot}}[\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] + \mu_o, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{tot}}[V_o]$ 为含氧空位超胞总能, $E_{\text{tot}}[\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 为完美超胞总能, μ_o 为氧原子的化学势。本文中 μ_o 取值为-4.935 eV^[23], 数据的预处理与后处理主要借助 VASPKIT工具完成。

光吸收系数可以通过计算其复介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 来获得, 其中 ω 为角频率。 $\epsilon_2(\omega)$ 首先在独立粒子模型中计算, 未包含局域场效应^[24]。在线性响应近似下, 材料的宏观光学性质由其电子结构主导。根据直接跃迁理论并结合Kramers-Kronig色散关系可推导出 $\epsilon_1(\omega)$ ^[25]。复介电函数实部和虚部分别为:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega', \quad (2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \times \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(E_c - E_v - \omega) |\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2, \quad (3)$$

其中, c 与 v 分别表示导带和价带, $\mathbf{k}$ 为倒格矢, P 为柯西主值, $\mathbf{e}$ 是光的偏振方向, $\mathbf{p}$ 是电子的动量算符, $\langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle$ 为价带(v)到导带(c)的光学跃迁, 决定跃迁的选择定则, E_c 和 E_v 为导带与价带对应的本征能级. 基于介电函数实部与虚部的频率依赖关系, 光吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可写为:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

其中 c 为真空中光速.

3 结果与讨论

3.1 本征 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的电子结构

图 1 展示了优化后的 $\gamma\text{-WO}_3$ 、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构. 随着水合程度增加, WO_6 八面体由三维共顶点网络逐步转变为二维层状结构, 层间由氢键连接.

首先, 我们采用室温稳定的单斜相 $\gamma\text{-WO}_3$ (空间群为 $P2_1/c$, No. 14) 结构作为计算模型, 选用了 Materials Project 数据库的数据, 优化后的晶格参数 $a = 3.867 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.540 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.502 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.32^\circ$, 与实验值吻合很好^[26], 表明所采用的计算方法能准确描述 WO_3 的晶体结构. 而且, 优化后的 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, 1, 2$) 晶格参数结果如表 1 所示. 在 $\gamma\text{-WO}_3$ 中, WO_6 八面体通过共顶点方式连接, W-O 键长在 $1.79 \text{ \AA}$ 至 $2.11 \text{ \AA}$ 之间交替分布, 反映出 W 原子偏离八面体中心的特征. 这一不等价分布影响 W-5d 与 O-2p 轨道的杂化程度, 进而决定材料的电子结构特征和光学响应行为.

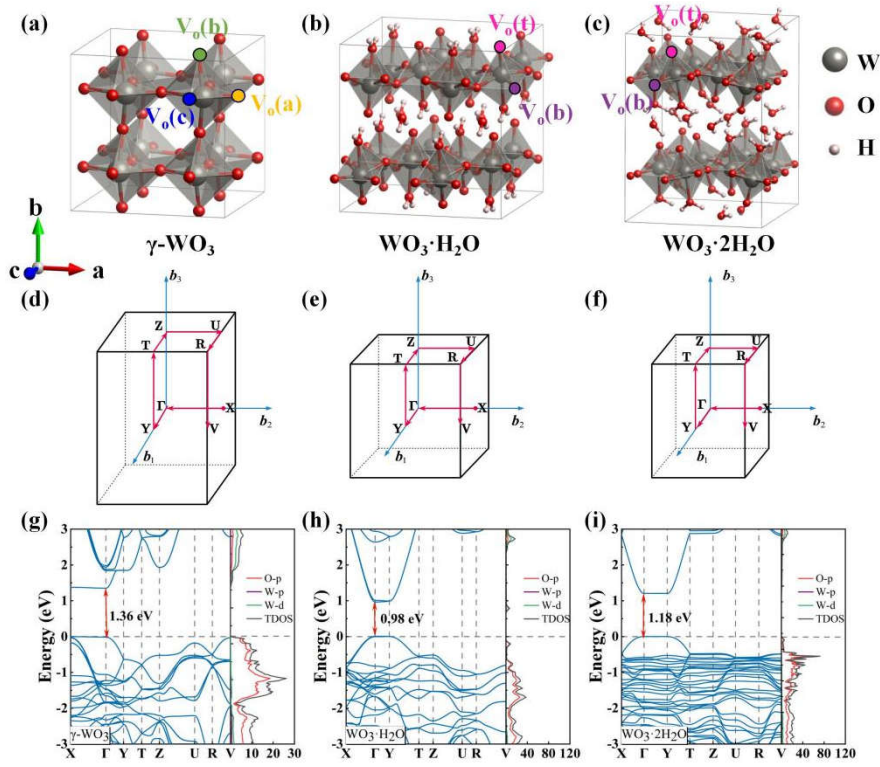


图 1 (a) γ - WO_3 、(b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及(c) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶胞及等效氧空位点示意图。灰色小球为 W 原子，红色小球为 O 原子，白色小球为 H 原子；(d-i) $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) 布里渊区示意图及能带结构

Fig. 1. Schematic diagrams of the unit cells and equivalent oxygen vacancy sites for (a) γ - WO_3 , (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and (c) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gray spheres represent W atoms, red spheres represent O atoms, and white spheres represent H atoms; (d-i) Schematic diagrams of the Brillouin zones and band structures of $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$).

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 属于正交晶系，空间群为 $Pmnb$ (No. 62)，其结构可视为 WO_3 沿 b 轴方向插入配位水分子后形成的层状体系，选用了 Materials Project 数据库的数据。优化后晶格参数为 $a = 5.313 \text{ \AA}$ 、 $b = 10.419 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.133 \text{ \AA}$ ，与实验测量值一致^[27]。在该结构中，每个 W 原子与一个配位水分子氧、一个端位氧及四个桥接氧配位，形成畸变的 $\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})$ 八面体单元。相邻八面体通过共顶点连接构成二维结构，层间由氢键连接。W 原子与配位水分子氧之间平均键长为 $2.30 \text{ \AA}$ ，长于与端位氧之间平均键长 $1.75 \text{ \AA}$ ，表明水分子与 W 的配位较弱。

由于氢原子位置的不确定性， $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的完整晶体结构此前尚未被明确报道。本文参照 Lin 等人^[28]的结构，将氢原子初始放置于 WO_6 八面体层间游离及

结构氧原子附近, 保持 W、O、H 的化学计量为 1:5:4, 并在此基础上进行优化. 得到的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$. 优化后晶格参数为 $a = 7.379 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.164 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.400 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.37^\circ$, 与实验值($a = 7.500 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.930 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.400 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.50^\circ$)^[29]的偏差在 4% 以内. W 原子与配位水分子氧之间平均键长为 $2.37 \text{ \AA}$, 与端位氧之间平均键长为 $1.76 \text{ \AA}$, 键长特征与 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相似. 与 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相比, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构中沿 b 轴方向插入了层间水分子, 层间距进一步增加, 层间 $\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})$ 八面体的连接强度进一步降低. 层间氢键强度亦低于 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系, 这与 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在较低温度下即可发生脱水的实验现象相吻合^[30]. 图 1(d-f) 分别展示了 $\gamma\text{-WO}_3$ 、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的第一布里渊区示意图. 三图均以倒易基矢 $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$ 为坐标, 标出 Γ 、X、Y、Z、T、R、U、V 高对称点, 并用红色折线给出能带计算所采用的高对称路径. 随着水合程度增加, 布里渊区内点位关系与路径细节出现差异, 反映出晶体结构与对称性的变化.

表 1 优化后的 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, 1, 2$) 晶格参数

Table 1. Optimized lattice parameters for $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, 1, 2$) structures.

结构	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
WO_3	3.867	7.700	7.522	90.02	This work
	3.849	7.530	7.302	90.88	Exp. ^[31]
	3.700	6.930	7.500	90.90	Exp. ^[26]
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.313	10.419	5.133	90.00	This work
	5.249	10.711	5.133	90.00	Exp. ^[32]
	5.251	10.434	5.138	90.00	Exp. ^[27]
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.379	7.164	7.400	90.37	This work
	7.300	7.538	7.689	90.90	Exp. ^[33]
	7.500	6.930	7.400	90.50	Exp. ^[29]

图 1(g) 能带结构计算表明, $\gamma\text{-WO}_3$ 为间接带隙半导体, 带隙为 1.36 eV , 导带底(CBM)位于 Γ 点, 价带顶(VBM)位于 Γ 点右侧. 带隙值较实验值 $2.6\text{-}2.8 \text{ eV}$ ^[34,35] 偏低, 与其他同样采用 PBE 泛函计算的结果 1.34 eV ^[28] 和 1.43 eV 相近^[36]. CBM 与 VBM 中 $\Gamma \rightarrow \text{X}$ 方向能带较平坦, 而 $\Gamma \rightarrow \text{Y}$ 方向存在明显斜率, 表明体系具有较强的各向异性. 图 1(g) 右侧面板为 $\gamma\text{-WO}_3$ 的态密度图(DOS), 红线代表 O-p 轨道,

紫线代表 W-*p* 轨道,绿线代表 W-*d* 轨道,黑线为总态密度(TDOS). γ -WO₃ 的 CBM 主要由 W-*d* 轨道贡献, VBM 主要由 O-*p* 轨道贡献. 图 1(h)中 WO₃·H₂O 的带隙为 0.98 eV, 与文献数据 1.04 eV 相近^[37], 为直接带隙半导体, CBM 与 VBM 均位于 Γ 点. 与 γ -WO₃相反, 其 $\Gamma \rightarrow Y$ 方向能带较平坦, 有效质量较大, $\Gamma \rightarrow X$ 方向斜率更大, 有效质量较小, 同样也表现出明显各向异性. WO₃·H₂O 的 CBM 和 VBM 仍分别主要由 W-*d* 与 O-*p* 轨道贡献, 说明水合作用并未改变带边轨道贡献类型. 图 1(i)中 WO₃·2H₂O 为间接带隙半导体, 带隙值为 1.18 eV, 与文献数据 1.16 eV 相近^[28], 其 CBM 位于 Γ 点, VBM 位于 Γ 点左侧. 与 WO₃·H₂O 相似, 其 $\Gamma \rightarrow Y$ 方向能带较平坦, 有效质量较大, $\Gamma \rightarrow X$ 方向斜率更大, 有效质量较小, 同样也表现出明显各向异性. 此外, 还在 300 K 温度下对 WO₃·*n*H₂O (*n*=0, 1, 2) 进行了从头算分子动力学(AIMD)模拟. 经过 10 ps 的时间, 结构仍未变形, 且能量仅在平衡位置附近振荡, 如图 2(a-c)所示, 这证实了 WO₃·*n*H₂O (*n* = 0, 1, 2)结构的热稳定性.

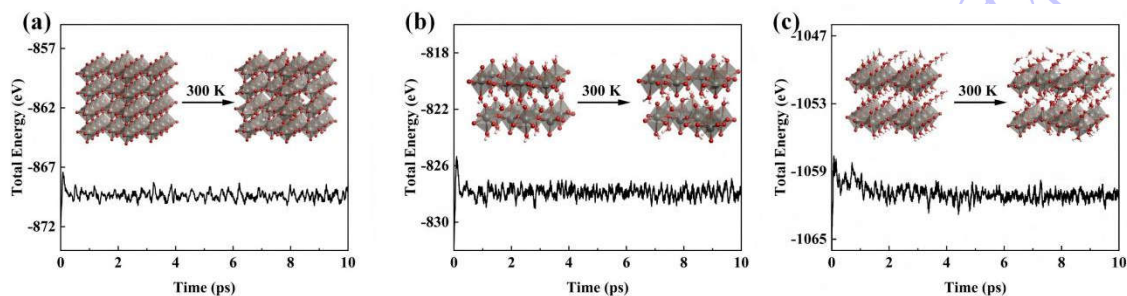


图 2 (a) γ -WO₃、(b) WO₃·H₂O 及 (c) WO₃·2H₂O 10 ps 内通过 AIMD 模拟得到的总能的变化及结构变化

Fig. 2. Evolution of total energy and structure changes from AIMD simulations within 10 ps, (a) γ -WO₃, (b) WO₃·H₂O, and (c) WO₃·2H₂O.

3.2 氧空位对电子结构的调制

表 2 给出了 WO₃·*n*H₂O (*n* = 0, 1, 2)体系中不同构型氧缺陷的形成能对比. 计算结果表明, 水合物体系中的缺陷形成能展现出强烈的位点依赖性. 在 6.25%空

位浓度 γ -WO₃中,其沿 a 轴方向相比于其他轴向氧空位形成能最低,为 4.027 eV,与文献数据 4.1 eV 有较好吻合^[36]. 在一水和二水合物中,桥接氧位点的缺陷形成能较低,表明桥位氧更易形成空位. 后续计算均采用形成能较低的氧空位类型.

表 2 WO₃·nH₂O (n = 0,1,2)体系中的氧缺陷形成能

Table 2. Formation energy of oxygen defects in WO₃·nH₂O (n = 0, 1, 2).

结构	V _O (%)	Type	E_f (eV)
γ -WO ₃	6.25	a -axis	4.027
	6.25	b -axis	4.281
	6.25	c -axis	4.275
WO ₃ ·H ₂ O	1.25	bridging	1.928
	1.25	terminating	2.432
WO ₃ ·2H ₂ O	1.04	bridging	2.036
	1.04	terminating	2.336

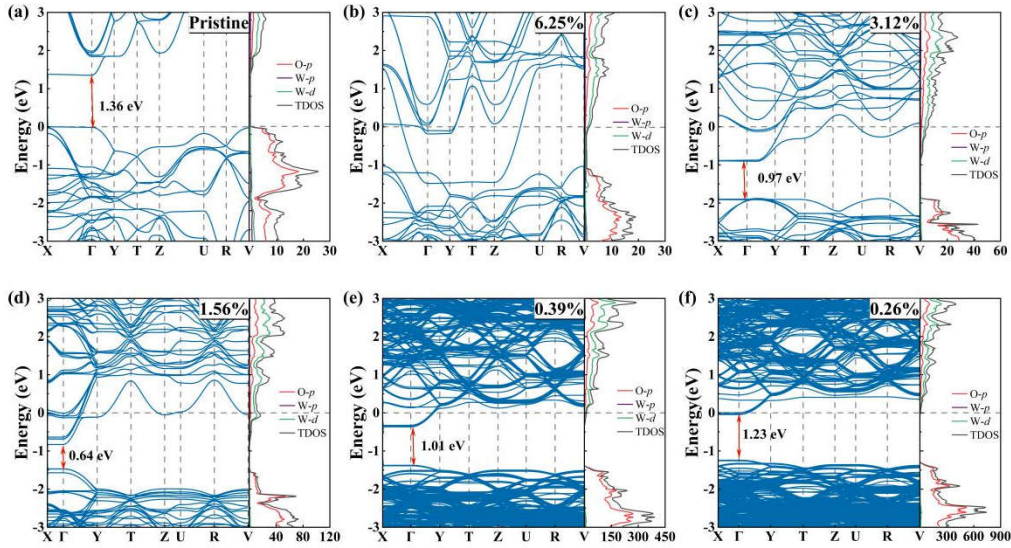


图 3 不同氧缺陷浓度下 γ -WO₃的能带结构与态密度: (a) 本征态; (b) 6.25%; (c) 3.12%; (d) 1.56%; (e) 0.39%; (f) 0.26%. 图中水平虚线代表费米能级, 设定为 0 eV; 右侧面板为 O 原子与 W 原子的轨道贡献分布

Fig. 3 Band structure and density of states (DOS) of γ -WO₃ under different oxygen vacancy concentrations: (a) intrinsic; (b) 6.25%; (c) 3.12%; (d) 1.56%; (e) 0.39%; (f) 0.26%. The horizontal dashed line in each figure represents the Fermi level, which is set to 0 eV; the right panel shows the orbital contribution distributions of O and W atoms.

图 3(a-f)给出了 γ -WO₃本征体系及不同氧空位浓度下(6.25%, 3.12%, 1.56%, 0.39%, 0.26%)的电子结构和态密度. 我们发现加入氧空位后, 能带整体向低能方向移动, 这是由于氧空位作为浅施主释放电子到导带, 类似于 n 型掺杂, 电子浓度的增加导致费米能级(E_F)上移以维持电中性. 与已有理论工作相符, 氧空位可

使 WO_3 的费米能级进入导带，体系呈现 n 型掺杂特征^[36]，但关于发生这种转变的临界氧空位浓度尚未见报道。提取 CBM 与 E_F 的能量差，结果如图 6(a)所示，图中红色菱形为氧缺陷浓度和能量差值关系，红色线为数据拟合线。当氧空位浓度由 0 增至约 0.25% 时，体系由本征半导体转变为 n 型掺杂半导体；此后随氧空位浓度继续增加，n 型掺杂半导体特征保持不变。氧空位浓度从 0.26% 增至 1.56% 时，CBM 与 VBM 能量差逐渐减小；到 3.12% 时该差值增大至约 0.97 eV；在 6.25% 时导带与价带出现交叠。

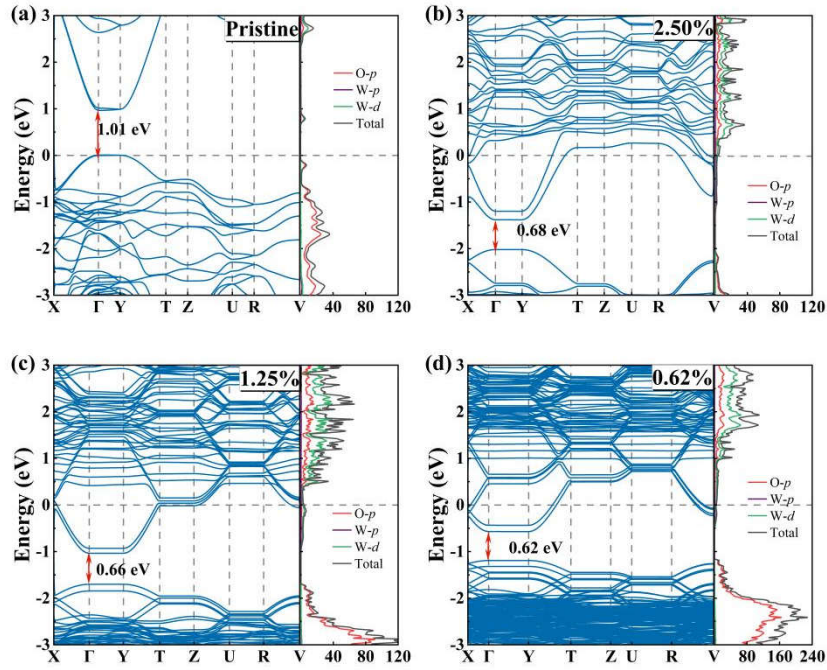


图4 不同氧缺陷浓度下 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的能带结构与态密度图: (a) 本征态, (b) 2.50%, (c) 1.25%, (d) 0.62%

Fig. 4. Band structure and DOS of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different oxygen vacancy concentrations: (a) intrinsic state, (b) 2.50%, (c) 1.25%, and (d) 0.62%.

图 4(a-d)为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 本征体系及不同氧空位浓度下(2.50%, 1.25%, 0.62%)的电子结构和态密度。引入氧空位后，能带整体向低能部分移动。提取 CBM 与 E_F 的能量差，结果如图 6(b)所示，当氧空位浓度由 0 增至约 0.38% 时，体系由本征半导体转变为 n 型掺杂半导体；此后随氧空位浓度继续增加，n 型掺杂半导体特征保持不变。图 5(a-d)为 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 本征体系及不同氧空位浓度下(2.08%,

1.04%, 0.52%)的电子结构和态密度. 引入氧空位后, 能带整体亦向低能部分移动. 提取 CBM 与 E_F 的能量差, 结果如图 6(c)所示, 当氧空位浓度由 0 增至约 0.30%时, 体系由本征半导体转变为 n 型掺杂半导体; 此后随氧空位浓度继续增加, n 型掺杂特征保持不变.

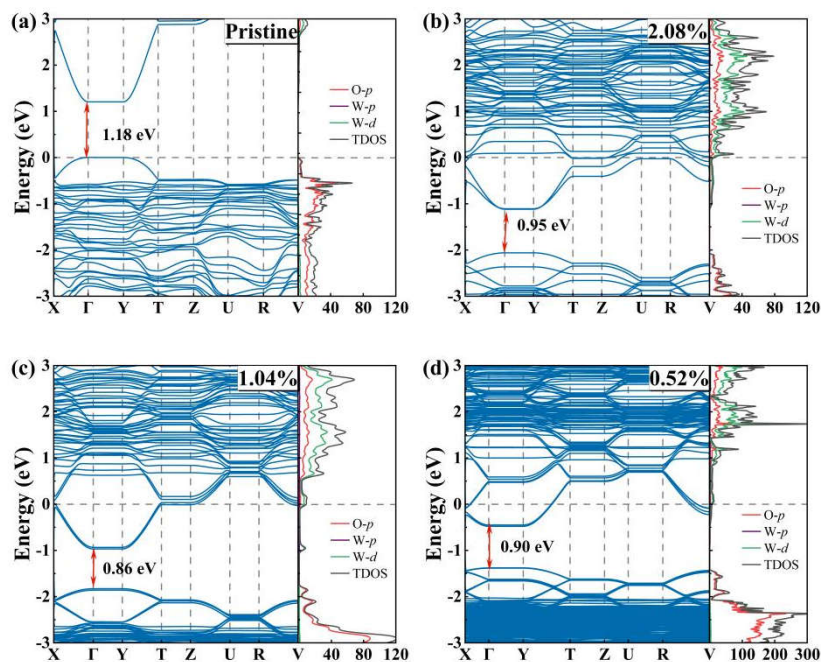


图5 不同氧缺陷浓度下 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的能带结构与态密度: (a) 本征态, (b) 2.08%, (c) 1.04%, (d) 0.52%

Fig. 5. Band structure and DOS of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different oxygen vacancy concentrations: (a) intrinsic state, (b) 2.08%, (c) 1.04%, and (d) 0.52%.

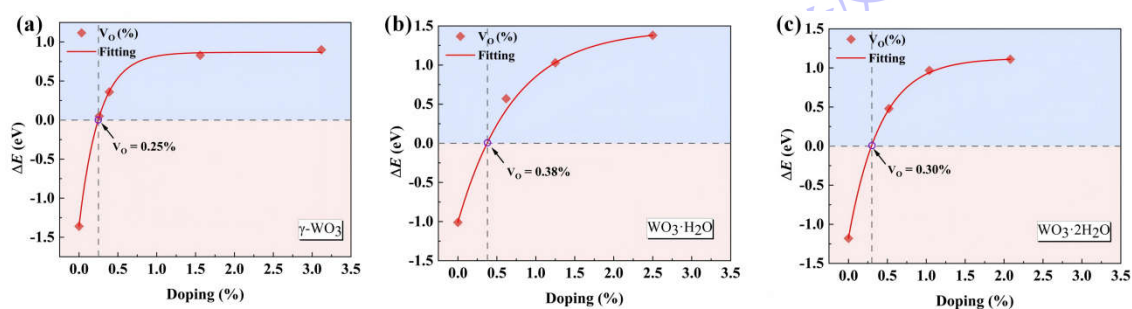


图6 (a) $\gamma\text{-WO}_3$, (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及(c) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中导带底与费米能级的相对能量差(ΔE)随氧缺陷浓度的变化

Fig. 6. Variation of the relative energy difference (ΔE) between the conduction band minimum and Fermi level with the oxygen vacancy concentration in (a) $\gamma\text{-WO}_3$, (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and (c) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

图 7(a,d)为 γ -WO₃ 在本征与 1.56%氧空位浓度下的分波态密度图(PDOS), 发现对带边做主要贡献的是 W- d_{xy} 、W- d_{yz} 、W- d_{z^2} 、W- d_{xz} 、W- $d_{x^2-y^2}$ 、O- p_y 、O- p_z 和 O- p_x 轨道. 对于本征 γ -WO₃, VBM 中 O- p_y 、O- p_z 和 O- p_x 均有贡献; 在 1.56%氧空位浓度下整体下移, 其中 O- p_y 下移更明显, 导致其在 VBM 的贡献降低. 对于 CBM, 本征 γ -WO₃ 主要由 W- d_{xy} 、W- d_{yz} 、W- d_{xz} 贡献; 在 1.56%氧空位浓度时相关 d 轨道向低能方向移动, 其中 W- d_{yz} 下移更显著, 因此其在 CBM 的贡献增加.

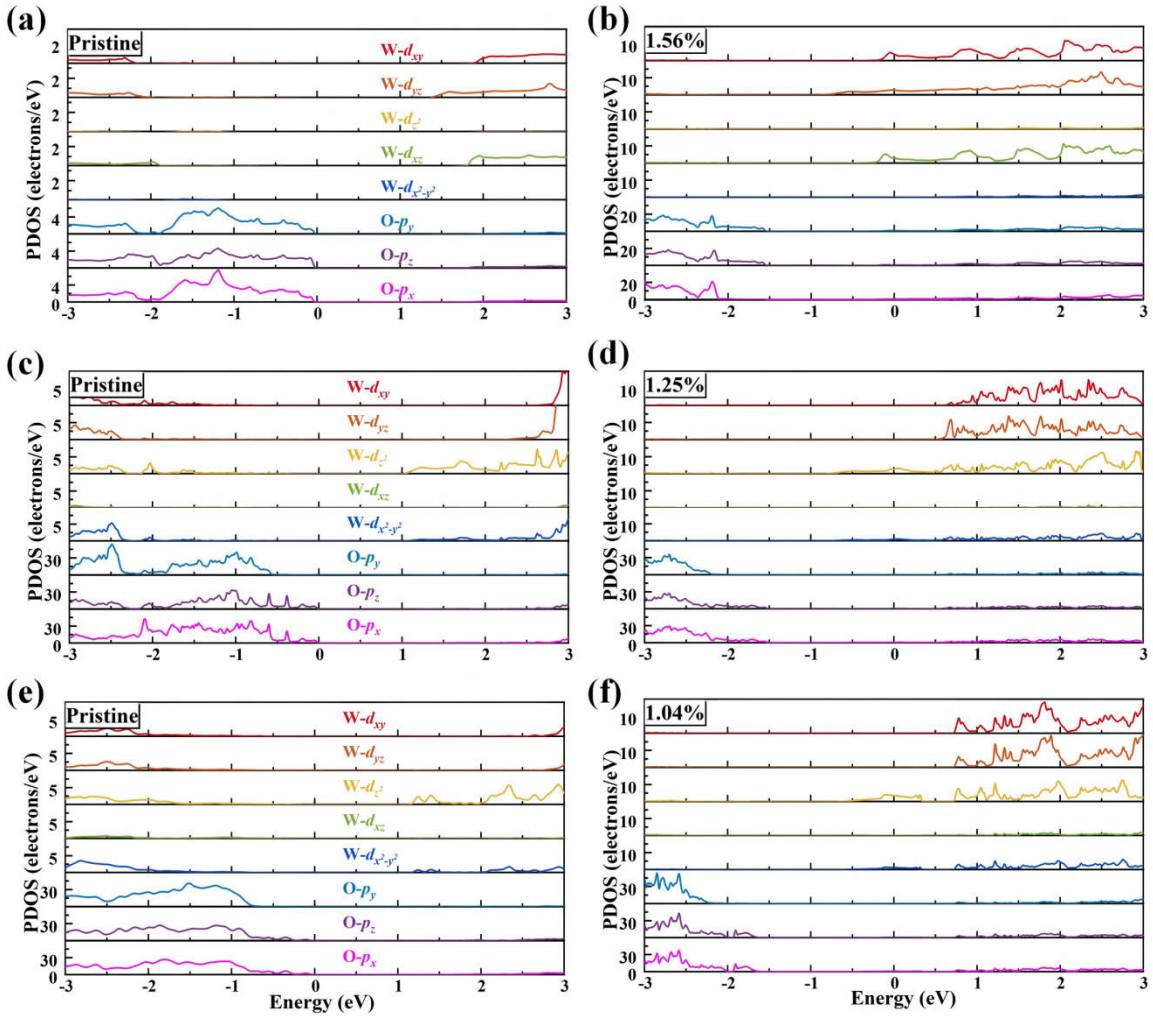


图 7 本征体系与含氧缺陷体系的轨道投影态密度(PDOS)对比: (a)和(d)分别为本征与含 1.56%氧缺陷的 γ -WO₃; (b)和(e)分别为本征与含 1.25%氧缺陷的 WO₃·H₂O; (c)和(f)分别为本征与含 1.04%氧缺陷的 WO₃·2H₂O

Fig. 7. Comparison of projected density of states (PDOS) between the intrinsic system and those containing oxygen vacancies: (a) and (d) represent intrinsic γ -WO₃ with 1.56% oxygen vacancies, respectively; (b) and (e) intrinsic WO₃·H₂O and WO₃·H₂O with 1.25% oxygen vacancies, respectively; (c) and (f) intrinsic WO₃·2H₂O and WO₃·2H₂O with 1.04% oxygen vacancies, respectively.

投影态密度(图 7)进一步揭示, 氧空位诱导的局域结构畸变(Jahn-Teller 效应)显著改变带边轨道贡献. 在本征 γ - WO_3 中, 与氧缺陷近邻的 W-O 键为 1.80 Å; 在 1.56%氧空位浓度下, 部分 W-O 键缩短至约 1.75 Å与 1.76 Å, 并出现约 4.64 Å 的长距离 W-W 配位特征, 表明局域八面体发生显著畸变. 氧空位使部分 O-2p 轨道在 VBM 贡献减弱, W-5d 轨道在 CBM 贡献增强. 而在水合体系中, 水分子插层后形成 $\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})$ 八面体, 区别于 γ - WO_3 中的 WO_6 八面体, 说明水分子插入会导致八面体畸变; 该畸变可由键长、键角变化描述. 以 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为例, W-O 键长约 1.96 Å与 1.87 Å交错分布, 较 γ - WO_3 增大, 说明畸变更明显; 而 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中键长变化与其相似, 且图 7(b)和(e) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与图 7(c)和(f) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的带边贡献变化趋势相似. 这种畸变模式的差异导致轨道贡献分布与本征 γ - WO_3 存在显著不同. 图 8 中 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)不同氧空位浓度下邻近 W-V_O-W 键长变化进一步证实了畸变的存在. 且随着氧空位浓度增加, W-V_O-W 键长同步变长.

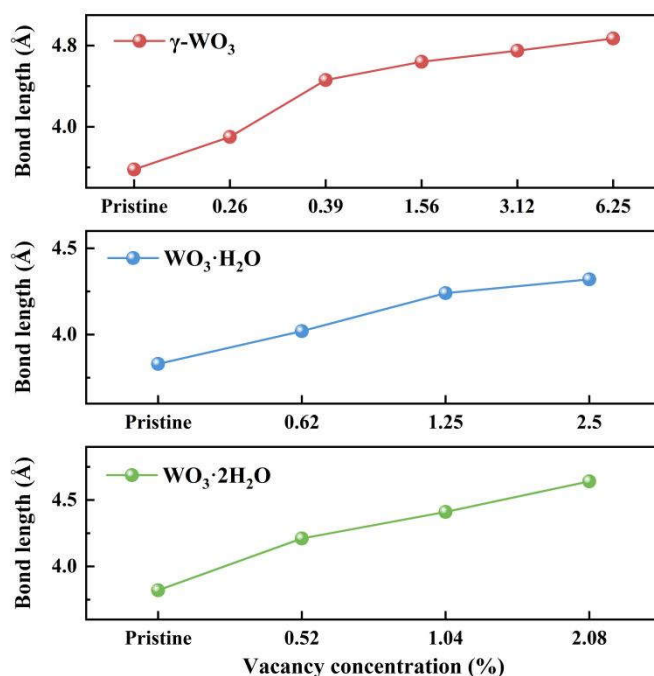


图 8 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)中不同氧空位浓度下的邻近 W-V_O-W 键长

Fig. 8. Bond lengths of adjacent W-V_O-W under different oxygen vacancy concentrations in $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$).

3.3 光吸收性能

介电函数是连接材料电子结构与宏观光学响应的关键物理量,可直观揭示电磁波作用下的极化机制与能量损耗特性.其实部表征材料的极化与折射行为,虚部则对应光吸收与衰减过程,能够反映电子跃迁的光谱特征.图9-11分别为 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)不同氧空位浓度下 XX 、 YY 、 ZZ 方向介电函数实部及虚部随光子能量的变化关系.

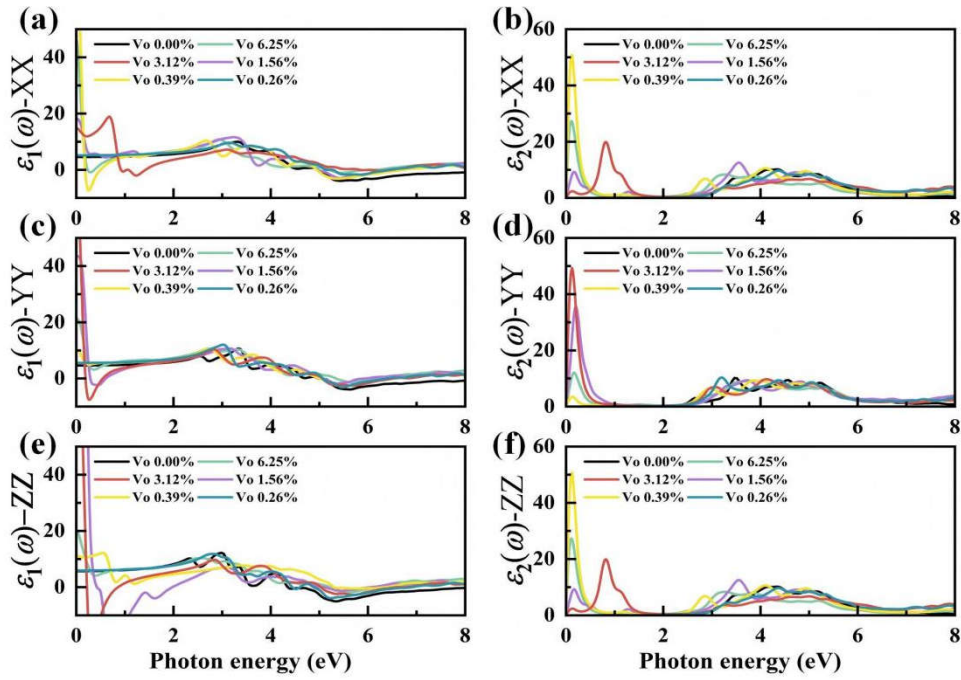


图9 不同氧空位浓度下 γ - WO_3 介电函数(a) XX 方向, (c) YY 方向, (e) ZZ 方向实部及(b) XX 方向, (d) YY 方向, (f) ZZ 方向虚部随光子能量的变化关系

Fig. 9. Photon energy dependence of the dielectric function of γ - WO_3 under different oxygen vacancy concentrations: real parts in the (a) XX , (c) YY , and (e) ZZ directions, and imaginary parts in the (b) XX , (d) YY , and (f) ZZ directions.

从介电函数实部来看,在一定氧空位浓度下各体系的静态介电常数 $\varepsilon_1(0)$ 均显著增大.这是由于氧空位作为施主缺陷,向晶格中注入额外电子,这些电子在缺陷周围形成局域极化云,在低频电场下更易被极化,从而增强材料的宏观极化响应.氧空位对 $\varepsilon_1(\omega)$ 的调制作用呈现显著的维度依赖性.对于三维结构的 γ - WO_3 ,

氧空位引入后, XX 、 YY 、 ZZ 三个方向的 $\varepsilon_1(\omega)$ 均出现明显增强. 然而, 对于二维层状结构的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 氧空位对 $\varepsilon_1(\omega)$ 的调制表现出强烈的各向异性: XX 及 ZZ 方向(层内)的 $\varepsilon_1(\omega)$ 增强显著, 而 YY 方向(垂直于层平面)的 $\varepsilon_1(\omega)$ 变化甚微. 这种差异的物理根源在于水合作用形成的二维层状结构将电子运动限制在层内平面, 氧空位引入的额外电子主要分布于层内方向, 对垂直于层平面方向的极化响应贡献有限.

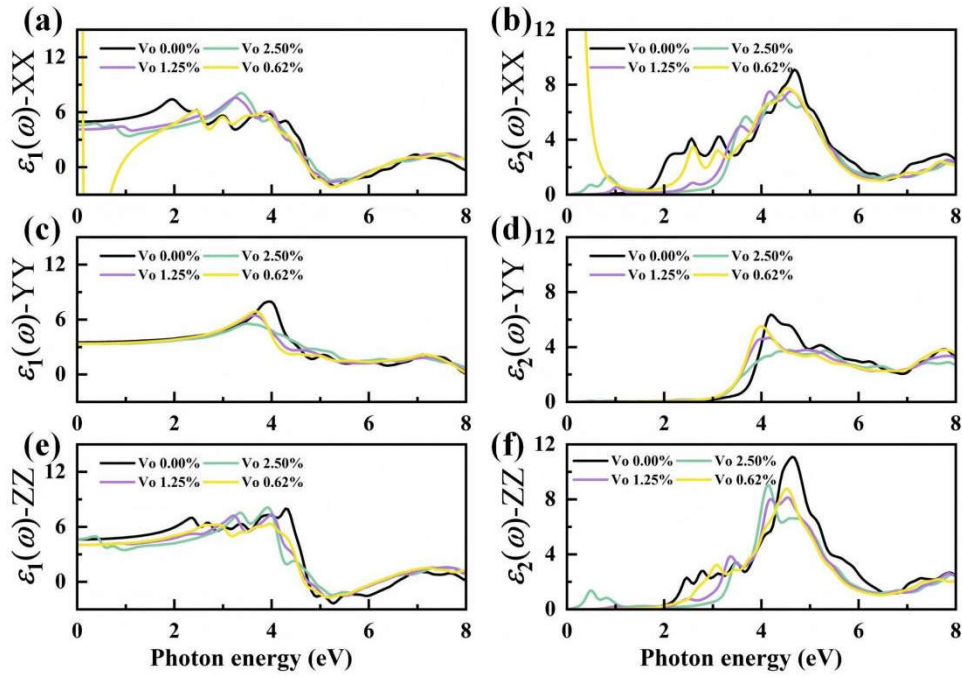


图 10 不同氧空位浓度下 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 介电函数(a) XX 方向, (c) YY 方向, (e) ZZ 方向实部及(b) XX 方向, (d) YY 方向, (f) ZZ 虚部随光子能量的变化关系

Fig. 10. Photon energy dependence of the dielectric function of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different oxygen vacancy concentrations: real parts in the (a) XX , (c) YY , and (e) ZZ directions, and imaginary parts in the (b) XX , (d) YY , and (f) ZZ directions.

从介电函数虚部来看, 氧空位的引入在 $\varepsilon_2(\omega)$ 中出现两类特征变化: 一是 $\varepsilon_2(\omega)$ 曲线红移, 二是在低能区(可见光—近红外)出现新的特征峰. 前者变化与带隙的演化趋势保持一致, 加入氧空位后能带整体向低能方向移动且导带与价带间隙缩小, 这也说明吸收起始能量主要由带边跃迁决定. 而在低能0.1 eV处出现新的特征峰, 这是价带顶 $W-5d$ 态向导带底 $W-5d$ 态跃迁所致. 同时, 与 γ - WO_3 不

同, 水合体系中氧空位诱导的 $\varepsilon_2(\omega)$ 变化表现出显著的各向异性: XX 及 ZZ 方向(层内)的虚部变化明显, 而 YY 方向(垂直于层平面)的变化甚微, 这与实部分析中观察到的维度依赖性一致, 根源在于二维层状结构将氧空位引入的额外电子主要限制在层内方向, 对垂直于层平面方向的跃迁贡献有限.

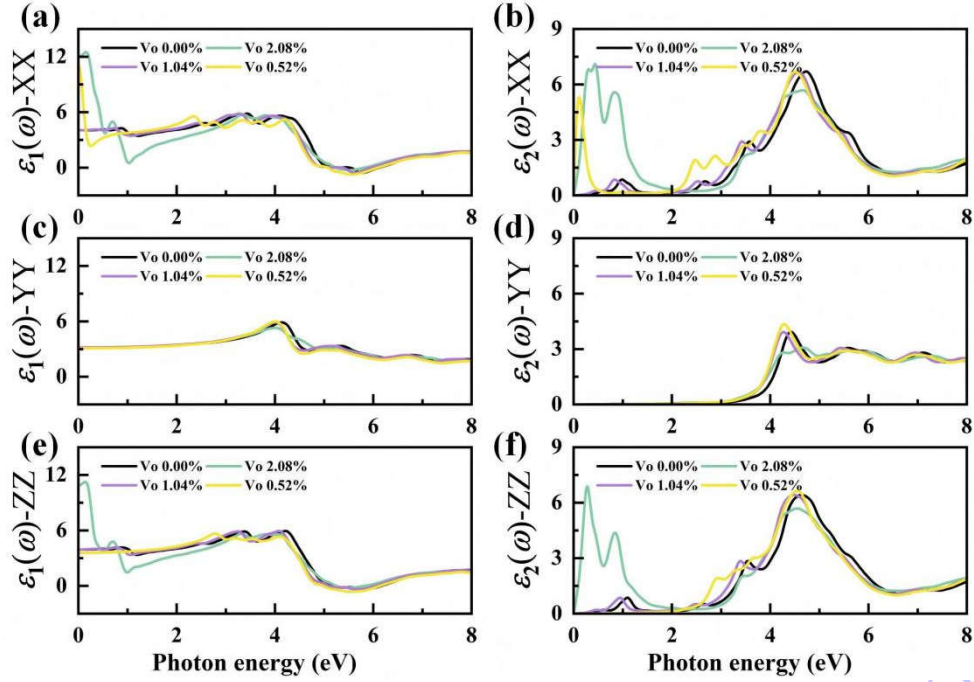


图11 不同氧空位浓度下 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 介电函数(a) XX 方向, (c) YY 方向, (e) ZZ 方向实部及(b) XX 方向, (d) YY 方向, (f) ZZ 虚部随光子能量的变化关系

Fig. 11. Photon energy dependence of the dielectric function of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under different oxygen vacancy concentrations: real parts in the (a) XX , (c) YY , and (e) ZZ directions, and imaginary parts in the (b) XX , (d) YY , and (f) ZZ directions.

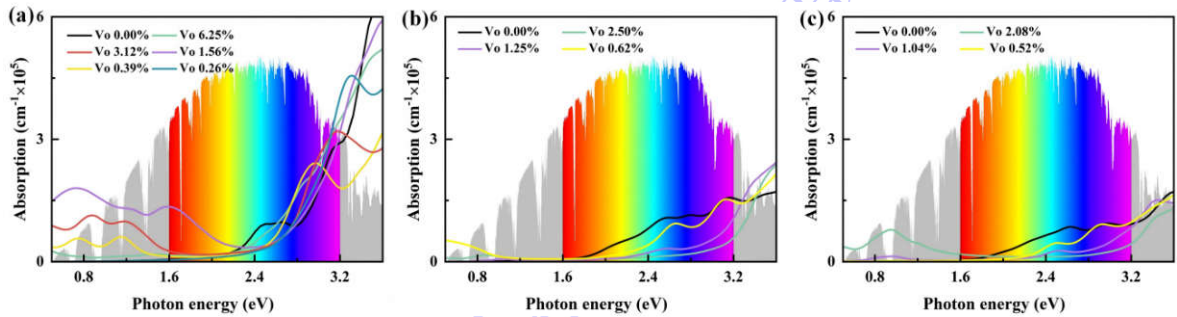


图12 不同氧缺陷浓度下(a) $\gamma\text{-WO}_3$, (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及(c) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的光吸收系数

Fig. 12. Optical absorption coefficients of (a) $\gamma\text{-WO}_3$, (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and (c) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under different oxygen vacancy concentrations.

由图12可知, 在引入氧空位后, $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)体系的光吸收系数整体向低能方向移动, 表现出明显的红移特征. 图中彩色光谱背景表示经过大气层吸收后的太阳实际观测光谱, 可用于模拟地球表面的真实光照环境, 以更直观地反映材料在可见-近红外波段的光响应行为. 因此, 氧空位可有效降低光激发阈值, 并增强材料在低能光子区间的响应能力. 对 $\gamma\text{-WO}_3$, 氧空位对光吸收的调控最为显著. 中等缺陷浓度(0.39%-3.12%)下, 可见光与近红外区吸收同步增强, 且在近红外区出现新的吸收峰. 在1.56%空位浓度时光吸收提升最大, 而在过低浓度(0.26%)或过高浓度(6.25%)时, 吸收提升幅度相对有限, 说明其光学增强存在浓度窗口. 与实验现象吻合, Gu等人^[38]的实验表明, WO_{3-x} 纳米片中随着氧空位浓度增加, 材料在可见光和近红外区域的吸收显著增强. 然而, 当氧空位浓度达到一定值后, 其对近红外吸收的提升作用变得不明显, 而过高的浓度反而会严重降低可见光透过率.

对于 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 氧空位同样引发光吸收系数红移, 但吸收增强主要集中在近红外区, 可见光区提升较弱. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在0.52%氧空位浓度下在近红外区出现新的吸收峰, 而其他浓度下光吸收均减小. $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在2.08%氧空位浓度下在近红外区有较大新的吸收峰. 相较无水相, 水合体系对氧空位的光谱响应更具“低能选择性”. 这表明水分子插层及层状结构重构改变了局域晶场与轨道耦合方式, 使缺陷诱导态对低能跃迁的贡献更突出. 因此, 氧空位与水合作用对 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 0, 1, 2$)光吸收具有协同调控效应: 无水相更适合实现宽谱段增强, 而一水和二水相更有利于近红外响应优化. 该结论为面向可见-近红外光电探测和电致变色器件的缺陷浓度与水合状态协同设计提供了理论依据.

4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,系统研究了 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)本征及含不同氧空位体系的电子结构与光吸收性能. 研究表明, 水合作用使 WO_3 由三维网络结构向二维层状结构演化; 带隙呈非单调变化: $\gamma\text{-WO}_3$ (1.36 eV)、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.98 eV)、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.18 eV), 带边轨道贡献仍以O-2p和W-5d为主. 氧空位作为浅施主, 诱导体系由本征半导体向n型掺杂半导体转变, 临界氧空位浓度约为0.25%-0.38%. 氧空位引发的Jahn-Teller畸变显著重构带边轨道贡献, 且在水合与无水体系中表现出差异化调控机制. 在光吸收方面, 氧空位使吸收谱发生红移: 中等浓度氧空位(0.39%-3.12%)在 $\gamma\text{-WO}_3$ 中可见光区增强最为显著, 而水合体系增强主要集中在近红外区. 本研究揭示了水合结构与氧空位协同调控 WO_3 基材料电子结构与光吸收性能的微观机制, 为相关材料在光电探测、电致变色与光催化等领域的缺陷工程设计提供了理论依据.

参考文献

- [1] Zhang Y, Ding Y, Lan F, Zhang W, Li J, Zhang R 2024 *Nanoscale* **16** 21279
- [2] Qiu S, Liu X, Liang J, Wu Y, Zhang L, Zhang W, Jiang Y, Han D, Fan Y, Niu L, Tang Z 2025 *Adv. Energy Mater.* **15** 2406119
- [3] Cong S, Geng F, Zhao Z 2016 *Adv. Mater.* **28** 10518
- [4] Shinde P A, Jun S C 2020 *ChemSusChem* **13** 11
- [5] Wang W Q, Yao Z J, Wang X L, Xia X H, Gu C D, Tu J P 2019 *J. Colloid Interface Sci.* **535** 300
- [6] Mitchell J B, Geise N R, Paterson A R, Osti N C, Sun Y, Fleischmann S, Zhang R, Madsen L A, Toney M F, Jiang D, Kolesnikov A I, Mamontov E, Augustyn V 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 2805
- [7] Al-Hashem M, Akbar S, Morris P 2019 *Sens. Actuators B Chem.* **301** 126845
- [8] Zhang C, Liu G, Geng X, Wu K, Debligny M 2020 *Sens. Actuators Phys.* **309** 112026
- [9] Zhu X, Zhang X, Li Y, Liu Y 2024 *J. Energy Storage* **80** 110350
- [10] Zhao Y, Feng H, Shen W, Chen D, Jiang J, Xie C, Yao W, Xu J 2026 *Nano Lett.*

- [11] Wang H Z, Zhang M, Zhang Y F, Wang X, Zhou J, Zhu Y Y 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 040704 (in Chinese) [王红军, 张苗, 张云飞, 王鑫, 周静, 朱媛媛 2026 物理学报 **75** 040704]
- [12] Jiang Y H, Cao F H, Li H M, Nie Y J, Li G C, Wei Y H, Lu G H, Li S T, Zhu Y W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 058201 (in Chinese) [江以航, 曹俸华, 栗浩淼, 聂永杰, 李国倡, 魏艳慧, 鲁广昊, 李盛涛, 朱远惟 2025 物理学报 **74** 058201]
- [13] Liu Y, Yang Y, Liu Q, Li Y, Lin J, Li W, Li J 2018 *J. Colloid Interface Sci.* **512** 86
- [14] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [15] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [18] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [19] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [20] Hoover W 1985 *Phys Rev Mol Opt Phys* **31** 1695
- [21] Wang Y-Y, Chen Z-Y, Hou T-P, Wu K-M, Lin H-F 2023 *Comput. Mater. Sci.* **229** 112400
- [22] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, Van de Walle C G 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [23] Chatratin I, Sabino F P, Reunchan P, Limpijumnong S, Varley J B, Van de Walle C G, Janotti A 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 074604
- [24] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8828
- [25] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [26] Shi S, Teng F, Hao W, Gu W, Yang Z, Zhao F 2019 *Inorg. Chem.* **58** 9161
- [27] Chen L, Mashimo T, Okudera H, Iwamoto C, Omurzak E 2014 *RSC Adv.* **4** 28673
- [28] Lin H, Zhou F, Liu C-P, Ozoliņš V 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12280
- [29] Pham N L, Luu T L A, Nguyen T T M, Pham V T, Nguyen H L, Nguyen C T 2022 *Commun. Phys.* **32** 16754
- [30] Mitchell J B, Geise N R, Paterson A R, Osti N C, Sun Y, Fleischmann S, Zhang R, Madsen L A, Toney M F, Jiang D, Kolesnikov A I, Mamontov E, Augustyn V 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 2805
- [31] Salje E, Viswanathan K 1975 *Acta Crystallogr. Sect. A* **31** 356
- [32] Szymansk J, Roberts A 1984 *Can. Mineral.* **22** 681
- [33] Kerr P F, Young F 1944 *Am. Mineral.* **29** 192

- [34] Yang H, Li S, Yu S, Yu X, Zhao H, Wang C, Ping D, Zheng J Y 2025 *Chem. Eng. Sci.* **302** 120894
- [35] González-Borrero P P, Sato F, Medina A N, Baesso M L, Bento A C, Baldissera G, Persson C, Niklasson G A, Granqvist C G, Ferreira Da Silva A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 061909
- [36] Mehmood F, Pachter R, Murphy N R, Johnson W E, Ramana C V 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 233105
- [37] Le P A, Le V Q, Tran T L, Nguyen N T, Phung T V B 2022 *ACS Omega* **7** 10115
- [38] Gu H, Zhao Y, Tan M, Zhang S, Wen P, Cheng H, Yan Y, Hu D 2022 *Mater. Lett.* **321** 132407

录用稿件，非最终出版稿

Synergistic modulation of electronic structures and optical absorption properties by oxygen-vacancy and hydration in $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$): A first-principles study*

KANG Jiayu HUANG Runjie GE Meng OUYANG Gang[†]

(Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education, School of Physics and Electronics, Hunan Normal University, Changsha 410006, China)

Abstract

Tungsten oxide hydrates ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0, 1, 2$) exhibit broad application prospects in optoelectronics, owing to their rich structural diversity and tunable optoelectronic properties. Their electronic structures and optical absorption properties are significantly influenced by intrinsic oxygen vacancies (V_O). However, the role of hydration in modulating the formation of oxygen vacancies, as well as the synergistic coupling mechanism between hydration and defect states, remains poorly understood. In this work, we systematically investigate the electronic structures, defect formation energies, and optical absorption properties of both pristine and V_O -containing ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0, 1, 2$) systems using first-principles calculations based on density functional theory. Our results show that hydration induces a structural transition of WO_3 from a three-dimensional network to a two-dimensional layered configuration, accompanied by a nonmonotonic variation in the bandgap. The bandgaps of $\gamma\text{-WO}_3$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are determined to be 1.36, 0.98, and 1.18 eV, respectively. Despite this variation, the band-edge orbital contributions remain consistently dominated by O-2p and W-5d states, indicating that hydration primarily modulates crystal-field symmetry without altering the intrinsic nature of the band-edge electronic states. We further establish the critical oxygen-vacancy concentration range for the transition from intrinsic semiconducting to n-type doped behavior across the three systems, which lies between 0.25% and 0.38%. Partial density of states analysis combined with bond-length characterization, reveals that oxygen-vacancy-induced local Jahn-Teller distortions differentially modulate orbital contributions. In the anhydrous phase, oxygen vacancies weaken the O-2p contribution at the valence band maximum while enhancing the W-5d contribution at the conduction band minimum. In hydrated systems, however, the inherently distorted $\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})$ octahedra give rise to distinct patterns of defect-induced orbital reconstruction, i.e., a difference fundamentally rooted in the octahedral asymmetry

caused by water intercalation. Moreover, γ -WO₃ with moderate oxygen-vacancy concentrations (0.39%–3.12%) exhibits significantly enhanced broadband absorption across the visible-to-near-infrared region, whereas the absorption enhancement in hydrated systems is predominantly confined to the near-infrared regime. Our study provides atomic-scale elucidation of the synergistic modulation of electronic structures and optical absorption properties by hydration and oxygen vacancies in WO₃-based materials, offering a theoretical foundation for the functional design of materials tailored for applications such as photodetection, electrochromic devices, and photocatalysis.

Keywords: WO₃ hydrates, oxygen vacancy, electronic structure, first-principles calculations, Jahn-Teller effect

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12474226).

† Corresponding author. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

