

# Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 电子结构和太阳辐射屏蔽性能第一性原理研究\*

秦京运<sup>1)</sup> 舒群威<sup>1)</sup> 袁艺<sup>1)</sup> 仇伟<sup>1)</sup> 肖立华<sup>1)†</sup> 彭平<sup>2)</sup> 卢国松<sup>1)</sup>

1) (贵州理工学院, 贵阳 550003)

2) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2019年10月16日收到; 2019年12月16日收到修改稿)

节能减排已成为当今社会发展的主题, 对节约能源、提高太阳能的高效综合利用的新型窗用透明隔热材料的理论设计和研究尤其重要. 本文采用基于密度泛函理论的计算方法, 研究了六方相三氧化钨 Tl 掺杂前后的晶格参数、电子能带结构、形成能和光学性质. 研究表明, Tl 掺杂后晶格体积增大, 系统能量降为负值, 体系具有更好的稳定性; 掺杂后电子能带结构发生很大的变化, 但材料仍保持 n 型电导率; 随之, 其光学性质也发生改变, 掺杂前 h-WO<sub>3</sub> 无近红外吸收性能, 掺杂后的 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 具有很强的近红外吸收性能. 在此基础上研究了 Tl 掺杂 h-WO<sub>3</sub> 前、后的太阳辐射屏蔽性能, 掺杂前无太阳辐射屏蔽性能; 掺杂后的 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 薄膜具有可见光高透明、近红外屏蔽的性能. 计算结果为 Tl 掺杂 h-WO<sub>3</sub> 在窗用透明隔热材料方面的研究提供了理论依据.

**关键词:** 第一性原理, Tl 掺杂, 六方相 WO<sub>3</sub>, 光学性质**PACS:** 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q**DOI:** 10.7498/aps.69.20191577

## 1 引言

在全球气候变暖的背景下, 节能减排迫在眉睫, 节能材料备受人们青睐. 为了实现可见光高透明、近红外辐射强屏蔽, 从而减少室内和车内空调的致冷负荷和汽车尾气的排放, 达到节能减排的目的, 新型环保高透明太阳辐射屏蔽材料的设计和研发迫在眉睫.

迄今为止, 研究者相继开发了掺铟氧化锡 (ATO)<sup>[1]</sup>、掺锡氧化锡 (ITO)<sup>[2]</sup>、稀土六硼化物 (ReB<sub>6</sub>)<sup>[3,4]</sup>、氮化钛 (TiN)<sup>[5]</sup>、二氧化钒 (VO<sub>2</sub>)<sup>[6]</sup>、钨青铜类化合物 M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub><sup>[7-15]</sup> (M=Tl, Na, K, Rb,

Cs; 0 < x ≤ 0.33) 等透明隔热窗用近红外吸收材料, 但上述材料各有其优缺点. 纳米 ATO<sup>[1]</sup> 只能屏蔽光波长 1500—2500 nm 的近红外辐射, 纳米 ITO<sup>[2]</sup> 只能屏蔽光波长 1200—2500 nm 的近红外辐射, 但对光波长 780—1200 nm 的高能近红外辐射无能为力. 氮化钛<sup>[5]</sup> 是非计量化合物, 它的组成范围为 TiN<sub>0.6</sub>—TiN<sub>1.16</sub>, 但其光学性能受 N/Ti 比率的影响很大. 纳米 VO<sub>2</sub><sup>[6]</sup> 虽然存在从高温金属相到低温绝缘体相的转换特性可用于智能温控窗, 但其透明隔热性能较差, 无法达到高性能窗用透明隔热材料的要求. 纳米六硼化物 ReB<sub>6</sub>, 特别是 LaB<sub>6</sub>, 虽然可屏蔽掉光波长 780—1300 nm 的高能近红外辐射<sup>[3,4]</sup>, 但对光波长 1300 nm 以上的近红外辐

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61751501, 51776046)、贵州省科技计划项目 (批准号: 黔科合支撑 [2019] 2830, 黔科合基础 [2019] 1133)、贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (批准号: 黔教合 KY 字 [2018] 250) 和国家大学生创新创业训练计划项目 (批准号: 201714440023) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaolihua@git.edu.cn

射屏蔽性能较差. 在诸如此类透明隔热窗用近红外吸收材料中, 由于  $M_x\text{WO}_3$  具有其它材料无法比拟的可见光高透明、近红外辐射强吸收屏蔽性能, 研究者对金属离子掺杂六方相三氧化钨 ( $M_x\text{WO}_3$ ) 的透明隔热性能进行了大量的实验研究<sup>[7-15]</sup>, 而理论研究较少. Yang 等<sup>[16,17]</sup> 采用 HSE 杂化密度泛函计算了碱金属单掺杂和共掺杂六方相三氧化钨的电子结构和光学性质, 但掺杂含量太低 (0.083%), 远少于实验掺杂含量 (0.15%—0.33%); Lee 等<sup>[18]</sup> 也采用 HSE 杂化密度泛函计算了  $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$  和  $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$  的光学性质, 但与实验值相差甚远; Yoshio 和 Adachi<sup>[19]</sup> 采用密度泛函理论 (DFT)+U 方法研究了铯掺杂六方相三氧化钨的光学性质. Xu 等<sup>[20]</sup> 采用广义密度梯度近似 (GGA) 研究了  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  的光学性质, 理论研究结果与实验结果基本一致.

鉴于实验报道 Tl 掺杂 h- $\text{WO}_3$  形成的  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  也具有太阳辐射屏蔽性能<sup>[7]</sup>, 但其理论研究鲜有报道. 因此, 本文采用 DFT-GGA 方法对  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  的能带结构、形成能、态密度和光学性质进行理论研究, 在此基础上预测其太阳辐射屏蔽性能.

## 2 晶体结构和计算方法

### 2.1 晶体结构

六方相三氧化钨 (h- $\text{WO}_3$ ) 属于六方晶系, 空间群为  $P6/mmm$  (No. 191), 具有  $\text{WO}_6$  氧八面体六元环和三元环的  $ab$  平面内的沿  $c$  轴堆积, 形成平行  $c$  轴的六边形和三边形的准一维孔道<sup>[21]</sup>. 六方相三氧化钨中 W 原子位于 (0.5, 0, 0), O 原子位于 (0.5, 0, 0.5) 和 (0.212, 0.424, 0). Tl 离子嵌入在  $\text{WO}_6$  八面体六元环内, 位置为 (0, 0, 0)<sup>[22]</sup> (如图 1 所示).

### 2.2 计算方法

本文所进行的第一性原理计算是采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件<sup>[23]</sup>. 计算首先采用 BFGS 算法对六方相三氧化物 (h- $\text{WO}_3$ ) 的晶体结构进行几何结构优化, 然后建立  $2 \times 2 \times 1$  的超晶胞, 几何结构优化后, Tl 原子掺杂在  $\text{WO}_6$  八面体六元环内, 构成  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  晶体结构. 在对其进行几何结构优化得到稳定晶体体系的基础上, 进行能

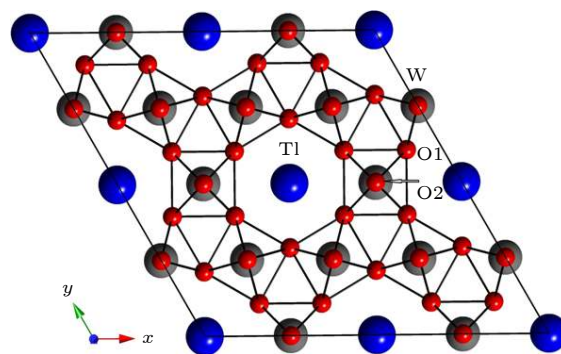


图 1 Tl 掺杂 h- $\text{WO}_3$  的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞俯视图

Fig. 1. Top view of the  $2 \times 2 \times 1$  supercell of Tl-doped h- $\text{WO}_3$ .

带结构、态密度和光学性质的计算. 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[24]</sup> 中的 PBE<sup>[25]</sup> 提出的形式, 描述离子实与价电子之间的相互作用势采用超软赝势进行. 计算中 Tl, W 和 O 各原子的电子价态分别为  $6s^26p^1$ ,  $5d^65s^2$ ,  $2s^2p^4$ , 其它轨道电子作为芯电子进行计算. 平面波截止能和布里渊区  $k$  点的设置分别为 500 eV 和  $9 \times 9 \times 15$ . 迭代过程中的自洽收敛精度为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 晶体内应力收敛标准为 0.02 GPa, 最大位移为  $5.0 \times 10^{-4}$  Å 以及原子间相互作用力收敛标准为小于 0.01 eV/Å. h- $\text{WO}_3$  的电子能带结构和光学性质计算均采用了剪刀算符修正带隙值. h- $\text{WO}_3$  的带隙计算值为 0.62 eV, 而实验值为 2.6—3.25 eV<sup>[26-29]</sup>, 因此, 剪刀算符设为 2.0 eV.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 几何结构优化结果

表 1 为采用基于第一性原理的广义密度梯度近似方法, 对 h- $\text{WO}_3$  和  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  的进行结构优化及能带结构计算得到的晶格参数和能带间隙. 其中,  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  的晶格参数为 Tl 空位掺杂六方相三氧化钨 (h- $\text{WO}_3$ ) 的超晶胞结构几何优化后, 折合成单晶胞的结构参数. 计算得到的纯 h- $\text{WO}_3$  的晶格参数和带隙值的计算误差均小于 2.0%, 与实验和理论值基本一致. Tl 掺杂后晶格体积比纯 h- $\text{WO}_3$  晶体稍有增大, 这主要是六元环的半径为 0.163 nm<sup>[30]</sup>, 而 Tl 的离子半径为 0.184 nm<sup>[31]</sup>, 当嵌入的离子半径大于六元环的半径时, 造成晶格畸变, 从而使晶格体积增大.

表 1 Tl 掺杂六方相  $\text{WO}_3$  前、后的晶格参数、带隙与形成能  
Table 1. Lattice parameters, band gap and formation energy of pure h- $\text{WO}_3$  before and after Tl-doped.

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$E_g/\text{eV}$	$E_f/\text{eV}$
h- $\text{WO}_3$ (Expt.)	7.298 <sup>[1]</sup>	7.298 <sup>[1]</sup>	3.899 <sup>[32]</sup>		
h- $\text{WO}_3$ (Calc.)	7.4403	7.4403	3.8240	0.62	
	7.438 <sup>[2]</sup>	7.438 <sup>[2]</sup>	3.827 <sup>[33]</sup>	0.66	
$\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ (Calc.)	7.4673	7.4673	3.8220	0	-2.359

### 3.2 形成能分析

通过计算 Tl 掺杂纯 h- $\text{WO}_3$  的形成能可分析其相对稳定性<sup>[34,35]</sup>, 计算公式为

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - n\mu_{\text{Tl}},$$

其中  $E_{\text{doped}}$  和  $E_{\text{pure}}$  分别表示空位掺杂模型与纯 h- $\text{WO}_3$  超胞模型的总能量;  $\mu_{\text{Tl}}$  为 Tl 原子的化学势;  $n$  为掺杂进入纯 h- $\text{WO}_3$  的 Tl 原子的个数. 形成能的计算结果列于表 1. 结果表明, Tl 空位掺杂纯 h- $\text{WO}_3$  的形成能为 -2.359 eV, 负的形成能表明 Tl 空位掺杂纯 h- $\text{WO}_3$  体系具有良好的稳定性.

### 3.3 能带结构和态密度分析

#### 3.3.1 纯 h- $\text{WO}_3$ 能带结构和态密度分析

为方便比较和分析空位掺杂对纯 h- $\text{WO}_3$  能带

结构和态密度的影响, 先计算了纯 h- $\text{WO}_3$  的能带结构和态密度如图 2 所示. 从图 2(a) 的能带结构计算结果可知, 纯 h- $\text{WO}_3$  带隙较大, 导带底和价带顶分别位于 Brillouin 区高对称点  $\Gamma$  和点 A 处, 为间接带隙半导体. 其间接带隙计算值为 0.62 eV, 经剪刀算符 2.0 eV 修剪后间接带隙值为 2.62 eV. 由图 2 纯 h- $\text{WO}_3$  的总态密度可知, 价带和价带顶态密度则主要由 O-2p 组成, 导带和导带底的态密度主要是 W-5d 态构成. 从分态密度可知, 纯 h- $\text{WO}_3$  的价带和导带都主要由局域化的 O-2p 和 W-5d 轨道电子构成并发生杂化, 表明 O 原子与 W 原子之间共价键比较明显, 这一特性与文献的计算结果一致.

#### 3.3.2 $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ 能带结构和态密度分析

Tl 空位掺杂 h- $\text{WO}_3$  能带结构和态密度如图 3

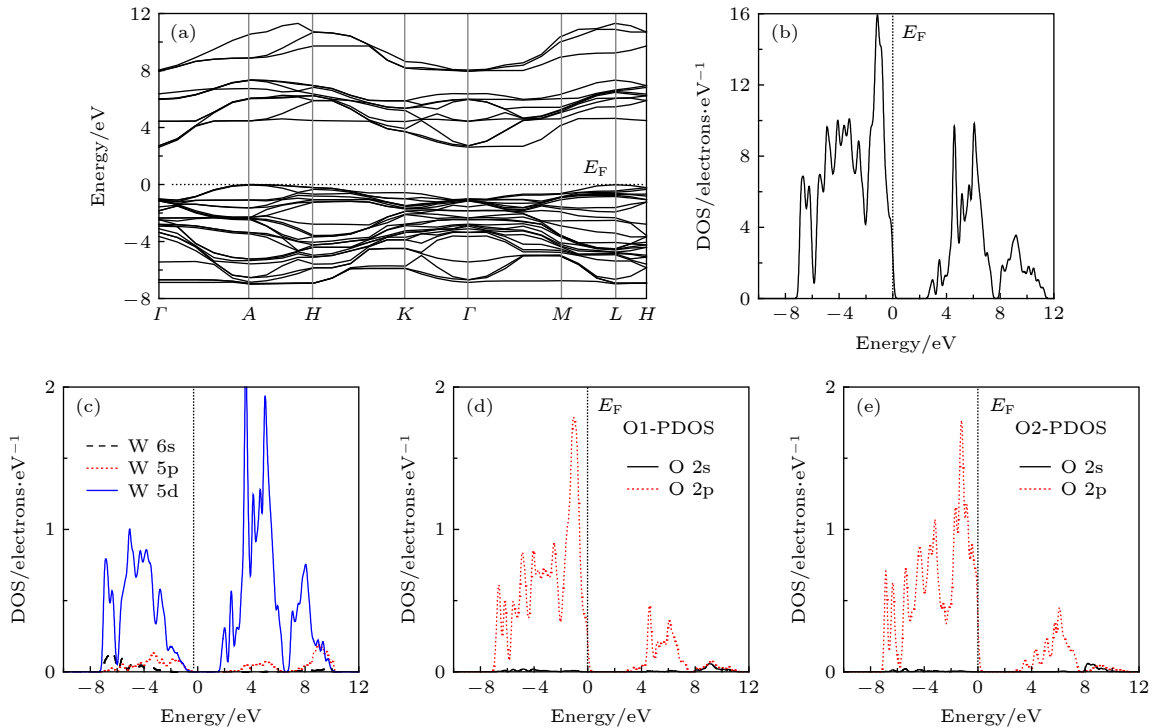


图 2 纯 h- $\text{WO}_3$  的能带结构和态密度: (a) 能带结构; (b) 总态密度; (c) W 的分态密度; (d) O1 的态密度; (e) O2 的分态密度  
Fig. 2. Energy band structure and DOS of pure h- $\text{WO}_3$ : (a) Energy band structure; (b) TDOS of h- $\text{WO}_3$ ; (c) PDOS of W; (d) PDOS of O1; (e) PDOS of O2.

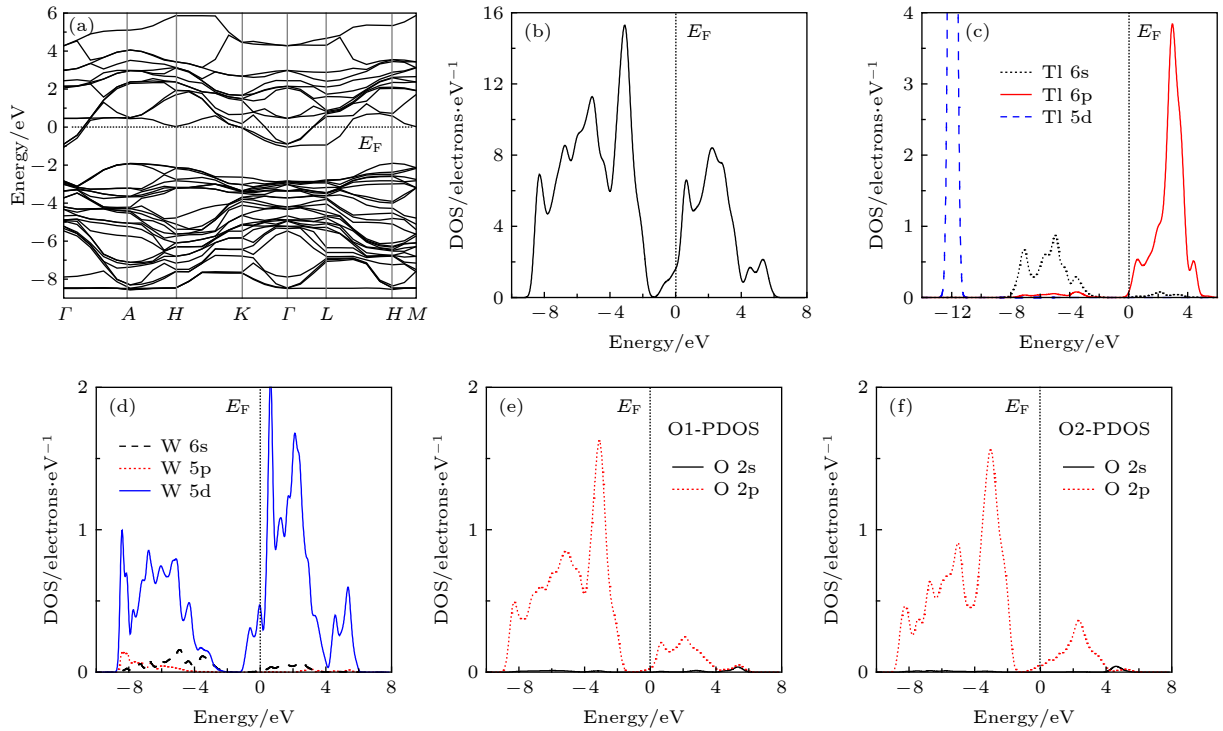


图3 Tl掺杂  $\text{h-WO}_3$  ( $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ ) 能带结构和态密度: (a) 能带结构; (b) 总态密度; (c) Tl的分态密度; (d) W的分态密度; (e) O1的态密度; (f) O2的分态密度

Fig. 3. Energy band structure and DOS of  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ : (a) Energy band structure; (b) TDOS of  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ ; (c) PDOS of Tl; (d) PDOS of W; (e) PDOS of O1; (f) PDOS of O2.

所示. 对比图3与图2的分态密度可知,  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  价带主要由 O-2p、W-5d 和 Tl-6s 态组成, 导带主要由 W-5d 和 Tl-6p 态组成, 尤为重要是 W-5d 越过费米能级  $E_F$  进入价带, 价带顶和导带底均由 W-5d 态构成. 这表明 Tl 掺杂  $\text{h-WO}_3$  主要扮演着捐献电子的角色. 从图3(a)可知, 价带顶和导带底的位置没有改变; 但价带整体下移, 导带底越过费米能级  $E_F$  形成简并态, 并且导带和价带之间仍存在一定的间隙, 这表明 Tl 空位掺杂构成的  $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$  晶体仍保持 n 型电导率.  $\text{h-WO}_3$  掺杂前后费米能级的变化表明晶体从半导体向导体转变,

这必将导致材料的光学性质的改变<sup>[36,37]</sup>. 后文中的光学性质的计算结果将进一步印证这一结论.

### 3.4 光学性质

为研究 Tl 掺杂前后  $\text{h-WO}_3$  的光学性质, 对 Tl 空位掺杂前后六方相  $\text{h-WO}_3$  的介电函数进行了计算研究. 在计算  $\text{h-WO}_3$  的光学性质时, 首先采用剪刀算符对其电子结构进行了修正, 计算光学性质时也采用相同剪刀算符进行修正, 本文  $\text{h-WO}_3$  的电子结构和光学性质计算的剪刀算符取值为 2.0 eV. 介电函数表达式为  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , 相关计算公式如下<sup>[38]</sup>:

$$\epsilon_2 = \frac{\pi}{\epsilon_0} \left( \frac{e}{m\omega} \right)^2 \cdot \sum_{\mathbf{C}, \mathbf{V}} \left\{ \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{C}, \mathbf{V}}(\mathbf{K})|^2 \delta [E_{\mathbf{C}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{V}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2e}{\epsilon_0 m^2} \cdot \sum_{\mathbf{C}, \mathbf{V}} \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{C}, \mathbf{V}}(\mathbf{K})|^2}{[E_{\mathbf{C}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{V}}(\mathbf{K})]} \cdot \frac{\hbar^3}{[E_{\mathbf{C}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{V}}(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (2)$$

式中, C, V 代表导带、价带; BZ 表示第一布里渊区;  $\hbar$  是狄拉克常量;  $\mathbf{K}$  是倒格矢;  $|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{C}, \mathbf{V}}(\mathbf{K})|^2$

是动量矩阵元;  $E_{\mathbf{C}}(\mathbf{K})$ ,  $E_{\mathbf{V}}(\mathbf{K})$  代表导带、价带本征能级. 根据克拉默斯-克勒尼希 (Kramers-Kronig)

色散关系及电子跃迁概率的定义利用介电函数的实部  $\varepsilon_1(\omega)$  与虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  可推导出固体的反射率  $R(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$ .

图 4 (a) 为 Tl 掺杂 h-WO<sub>3</sub> 前后的介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$ , 虚部与带间跃迁有关, 取决于导带与价带的跃迁, 可通过能带结构与态密度解释. 从图 4 (a) 可以看出, h-WO<sub>3</sub> 的介电函数阈能约为 2.6 eV, 这是 h-WO<sub>3</sub> 的基本吸收边, 当光子能量高于此值时, 虚部曲线迅速上升. 纯 h-WO<sub>3</sub> 的介电函数有两个特征峰, 峰 1 和峰 2 分别对应光子能量为 5.8 eV 和 11.4 eV. 峰 1 对应 O-2p 态电子向 W-5d 态直接跃迁所致; 峰 2 是下价带能级电子向上导带能级跃迁所致. Tl 原子空位掺杂后, Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 在低能 0.1 eV 处增加新的最大特征峰, 这是价带顶 W-5d 态向导带底 W-5d 态跃迁所致, 其它两个特征峰向低能方向移动.

采用第一性原理计算出来的材料的反射谱  $R(\omega)$  和吸收谱  $\alpha(\omega)$  代入公式 [39]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (3)$$

(其中  $d$  为薄膜厚度) 可计算材料致密薄膜和涂层薄膜的太阳辐射屏蔽性能. 需要指出的是材料致密薄膜的理论透光率是根据反射谱和吸收谱共同作用计算出来的结果; 材料涂层薄膜的理论透光率是只根据吸收谱计算出来的结果, 因为涂层薄膜的反射率极低 [40]. 图 5 为 200 nm 厚 h-WO<sub>3</sub> 和 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 薄膜的理论透过率. 从图 5(a) 中可以看出 h-WO<sub>3</sub> 致密薄膜对太阳辐射从紫外-可见光到近红外的辐射屏蔽作用很弱; 但其掺杂后 (Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>) 对可见光有很高的透光率, 在光波长 711 nm 处最大透光率为 61.9%; 而对近红外辐射有很强的屏蔽作用, 在光波长 1607 nm 处最小透光率为 2.0%, 两者差值约为 60%. 从图 5(b) 中掺杂 h-WO<sub>3</sub> 前后涂层薄膜的理论透过率可以看出, h-WO<sub>3</sub> 涂层薄膜对太阳辐射无屏蔽作用; 而掺杂后 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 涂层的理论透过率曲线呈“吊铃”型分布, 在可见光

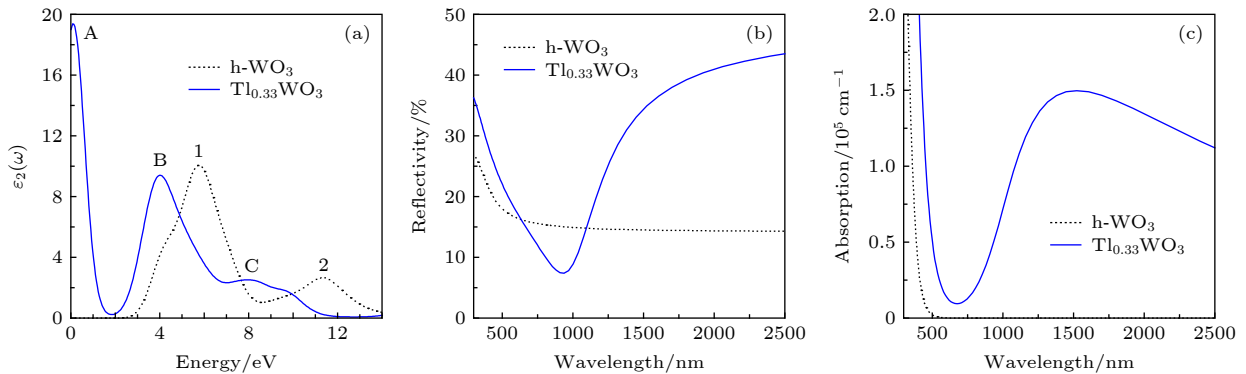


图 4 h-WO<sub>3</sub> 和 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 的光学性质: (a) 介电函数虚部; (b) 反射谱; (c) 吸收谱

Fig. 4. Optical performance of h-WO<sub>3</sub> and Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>: (a) Imaginary part of the dielectric function; (b) reflectivity; (c) absorption spectrum.

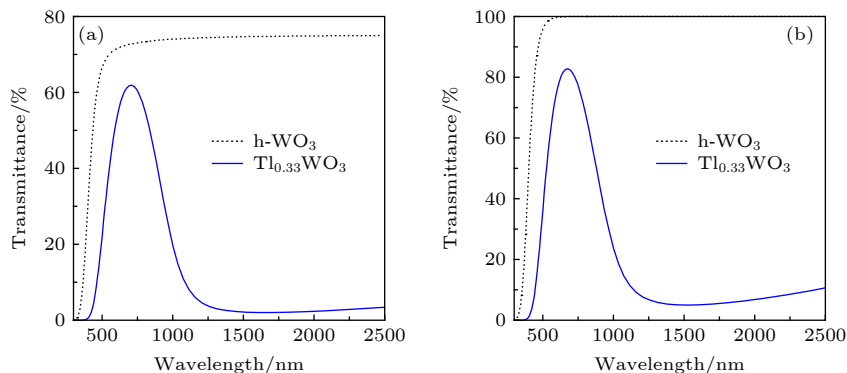


图 5 h-WO<sub>3</sub> 和 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 薄膜的理论透过率: (a) 致密薄膜; (b) 涂层薄膜

Fig. 5. Theoretical transmittance of h-WO<sub>3</sub> and Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> films: (a) The compacted film; (b) the coated film.

678 nm 处透光率最大值可达 82.8%, 在近红外 1524 nm 处透光率最小值为 5.0%. 两者相差 77.8%. 从以上分析可以看出, h-WO<sub>3</sub> 掺杂前对太阳辐射几乎无屏蔽作用, 而 Tl 掺杂后的 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 无论是致密薄膜还是涂层薄膜对太阳辐射均有很好的可见光高透明、近红外强屏蔽作用. 涂层薄膜的理论透光率与文献<sup>[7]</sup> 实验结果基本一致.

## 4 结 论

本文采用第一性原理对 h-WO<sub>3</sub> 及掺杂后形成的 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 材料的晶格参数、形成能、电子结构和光学性质进行了计算和分析, 并预测了其薄膜的理论透光率. 计算结果表明: 1) Tl 掺杂 h-WO<sub>3</sub> 后晶格体积增大, 系统能量为负值, 晶体具有更好的结构稳定性; 2) Tl 掺杂半导体 h-WO<sub>3</sub> 后晶体能带结构发生变化, 构成的 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 晶体保持 n 型电导率; 3) h-WO<sub>3</sub> 掺杂前无近红外吸收/反射性能, 而掺杂后形成的 Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> 具有很强的近红外吸收/反射性能, 可用作可见光高透明、近红外强吸收屏蔽的窗用透明隔热材料.

## 参考文献

- [1] Saito M 1997 *Convertec* **25** 7
- [2] Muromachi T, Tsujino T, Kamitani K, Maeda K 2006 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **40** 267
- [3] Xiao L H, Su Y C, Qiu W, Liu Y K, Ran J Y, Wu J M, Lu F H, Shao F, Tang D S, Peng P 2016 *Ceram. Int.* **42** 14278
- [4] Xiao L H, Su Y C, Ran J Y, Liu Y K, Qiu W, Wu J M, Lu F H, Shao F, Tang D S, Peng P 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 164903
- [5] Xiao L H, Su Y C, Chen H Y, Liu S, Jiang M, Peng P, Liu S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 061906
- [6] Xiao L H, Su Y C, Qiu W, Ran J Y, Liu Y K, Wu J M, Lu F H, Shao F, Peng P 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 193906
- [7] Takeda H, Adachi K 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 4059
- [8] Yao Y, Zhang L, Chen Z, Cao C, Gao Y, Luo H 2018 *Ceram. Int.* **44** 13469
- [9] Mattox T M, Bergerud A, Agrawal A, Milliron D. J 2014 *Chem. Mater.* **26** 1779
- [10] Guo C S, Yin S, Yan M., Sato T 2011 *J. Mater. Chem* **21** 5099
- [11] Guo C S, Yin S, Sato T 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1634
- [12] Guo C S, Yin S, Dong Q 2013 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13** 3236
- [13] Adachi K, Asahi T 2012 *J. Mater. Res.* **27** 965
- [14] Yu Z Y, Yao Y J, Yao J N, Zhang L M, Chen Z, Gao Y F, Luo H J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6019
- [15] Lee J S, Liu H C, Peng G D, Tseng Y 2017 *J. Cryst. Growth* **465** 27
- [16] Yang C X, Chen J F, Zeng X F, Cheng D J, Cao D P 2014 *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 17981
- [17] Yang C X, Chen J F, Zeng X F, Cheng D J, Huang H F, Cao D P 2016 *Nanotechnology* **27** 075203
- [18] Lee Y, Lee T, Jang W, Soon A 2016 *Chem. Mater.* **28** 4528
- [19] Yoshio S, Adachi K 2018 *Mater. Res. Express* **6** 026548
- [20] Xu Q Y, Xiao L H, Ran J Y, Tursun R, Zhou G D, Deng L L, Tang D S, Shu Q W, Qin J Y, Lu G S, Peng P 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 193102
- [21] McColm I J, Steadman R, Wilson S J 1978 *J. Solid State Chem.* **23** 33
- [22] Gao T, Jelle B P 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13753
- [23] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 2717
- [24] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] He Y, Wu Z, Fu L, Li C, Miao Y, Cao L, Fan H, Zou B 2003 *Chem. Mater.* **15** 4039
- [27] Bechinger C, Wirth E, Leiderer P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2834
- [28] Barton D G, Shtein M, Wilson R D, Soled S L, Iglesia E 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 630
- [29] Gonzalez-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
- [30] Liu J X, Ando Y, Dong X L, Shi F, Yin S, Adachi K, Chonan T, Tanaka A, Sato T, 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 2456
- [31] Dostal A, Kauschka G, Reddy S J, Scholz F 1996 *J. Electroanal. Chem.* **406** 155
- [32] Gerand B, Novogorocki G, Guenet J, Figlarz M, 1979 *J. Solid State Chem.* **29** 429
- [33] Migas D B, Shaposhnikov V L, Rodin V N, Borisenko V E 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 093713
- [34] Xu J R, Wang Y, Zhu X F, Li P, Zhang L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207103 (in Chinese) [徐金荣, 王影, 朱兴凤, 李平, 张莉 2012 物理学报 **61** 207103]
- [35] Zhou S W, Peng P, Chen W Q, Yu M, H, Guo H, Yuan Z 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 037101 (in Chinese) [周诗文, 彭平, 陈文钦, 庾名槐, 郭惠, 袁珍 2019 物理学报 **68** 037101]
- [36] Granqvist C G 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **99** 1
- [37] Kamal H, Akl A A, Abdel-Hady K 2004 *Physica B* **349** 192
- [38] Shen X C 1992 *Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p24 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光学性质 (北京: 科学出版社) 第 24 页]
- [39] Chu J H 2005 *Physics of Narrow Gap Semiconductors* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [褚君浩 2005 窄禁带半导体物理学 (北京: 科学出版社) 第 165 页]
- [40] Guo C S, Yin S, Huang L J, Yang L, Sato T 2011 *Chem. Commun.* **47** 8853

# First-principles investigation on electronic structure and solar radiation shielding performance of $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ \*

Qin Jing-Yun<sup>1)</sup> Shu Qun-Wei<sup>1)</sup> Yuan Yi<sup>1)</sup> Qiu Wei<sup>1)</sup> Xiao Li-Hua<sup>1)†</sup>  
Peng Ping<sup>2)</sup> Lu Guo-Song<sup>1)</sup>

1) (*Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

( Received 16 October 2019; revised manuscript received 16 December 2019 )

## Abstract

With energy-saving and emission-reduction have become the theme of today's social development, the theoretical design and research of novel transparent heat insulation materials for windows, which can save energy and improve the comprehensive utilization efficiency of solar energy, are particularly crucial.

In this paper, a calculation method based on DFT(density functional theory) is used to study the lattice parameters (the geometric structure of h-WO<sub>3</sub> crystal was optimized by calculation) electronic band structure, formation energy, and optical properties of pure hexagonal phase tungsten trioxide(h-WO<sub>3</sub>) before and after doping with Tl. The calculated results indicate that the lattice volume increases and the total system energy decreases to a negative value after Tl-doped h-WO<sub>3</sub>, while the system has better stability; The electron band structure changes greatly after doping, but the material still maintains n-type conductivity. In the meantime, the optical properties of the material also changed, h-WO<sub>3</sub> had no near-infrared absorption performance before Tl-doping, and Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> after Tl-doped had strong near-infrared absorption performance. On this basis, the solar radiation shielding performance of h-WO<sub>3</sub> before and after Tl doping has been studied. The results show that pure h-WO<sub>3</sub> has no solar radiation shielding performance, while Tl<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> thin films after Tl-doped h-WO<sub>3</sub> have high transparency in visible light region and strong absorption in near infrared radiation. The calculation results provide a theoretical basis for the application of transparent thermal insulating material for windows of Tl-doped h-WO<sub>3</sub>.

**Keywords:** first-principles, Tl-doped, h-WO<sub>3</sub>, optical properties

**PACS:** 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191577

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61751501, 51776046), the Science and Technology Planning Project of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2019]1133, [2019]2830), the Youth Science and Technology Talent Growth Project of Guizhou Provincial Department of Education, China (Grant No. [2018]250), and the National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students of China (Grant No. 201714440023).

† Corresponding author. E-mail: [xiaolihua@git.edu.cn](mailto:xiaolihua@git.edu.cn)