ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

ФІЗИКА
PHYSICS

https://doi.org/10.15407/dopovidi2026.05.003
УДК 539.2;537.531

О.А. Якимчук, Scopus ID: 60415245200
В.Л. Бекеньов, https://orcid.org/0009-0003-2438-4731
К.І. Копилова, https://orcid.org/0000-0003-0225-3223
О.Ю. Хижун, https://orcid.org/0000-0002-2403-8607
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
E-mail: khyzhun@ukr.net

Електронна структура гексагональної та орторомбічної модифікацій триоксиду вольфраму

Представлена академіком НАН України Ю.М. Солоніним

За допомогою методу DFT розраховано електронну структуру гексагональної та орторомбічної модифікацій WO_3. Встановлено, що орторомбічна модифікація триоксиду вольфраму є близьким до прямозонного напівпровідником, тоді як гексагональна модифікація чітко виявляє властивості непрямозонного напівпровідника. Основний внесок у валентну смугу досліджуваних модифікацій триоксиду вольфраму здійснюють електронні O2p-стани переважно в її верхній частині, тоді як внесок W5d-станів здебільшого здійснюється у нижню і центральну частини зони, будучи істотно меншим за внесок O2p-станів. Теоретичні розрахунки узгоджуються з результатами експериментальних досліджень гексагональної модифікації WO_3. Для досліджуваних модифікацій триоксиду вольфраму характерна наявність гібридизації O2p- і W5d-станів, а енергетична ширина валентної смуги зростає на 0,8 еВ з переходом від гексагональної до орторомбічної модифікації WO_3.

Ключові слова: *розрахунки методом теорії функціонала густини (DFT), електронна структура, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, рентгенівська емісійна спектроскопія, триоксид вольфраму.*

Вступ. Як відомо, система W—O містить три оксидні фази: "W_3O" (β-W), WO_2 і WO_3 [1]. Оксиду "W_3O" притаманна кубічна структура типу β-W (A-15), а за умов нагрівання до температур понад 725 °C він розпадається на W і WO_2. Оксид WO_2 синтезується у спотвореній моноклінній структурі типу рутилу. Найцікавішим у системі W—O є триоксид

Цитування: Якимчук О.А., Бекеньов В.Л., Копилова К.І., Хижун О.Ю. Електронна структура гексагональної та орторомбічної модифікацій триоксиду вольфраму. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2026. № 5. С. 3—12. https://doi.org/10.15407/dopovidi2026.05.003

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

WO_3, для якого в температурному інтервалі від 900 до –180 °C встановлено наявність п'яти поліморфних модифікацій — симетрія кристалічної ґратки WO_3 змінюється в послідовності: тетрагональна D_{4h}^{7} → орторомбічна D_{2h}^{16} → моноклінна C_{2h}^{5} → триклінна C_i^1 → моноклінна C_s^2. Для усіх цих модифікацій WO_3 основним мотивом кристалічної структури є сполучені вершинами в трьох кристалографічних напрямках октаедри [WO_6]. За кімнатної температури (у діапазоні приблизно від 17 до 30 °C) триоксид вольфраму зберігає моноклінну структуру. Завдяки високій ефективності забарвлення, оборотним змінам кольору та швидкому оптичному часу реакції WO_3, поряд з оксидами вольфраму з дефіцитом кисню (WO_{3-x}), розглядається як найефективніша електрохромна сполука серед оксидів перехідних металів [2]. Він також є перспективним матеріалом для використання в електрохімії, газових сенсорах і фотокаталізі [2].

Кристалічна структура гексагональної модифікації триоксиду вольфраму (*h*-WO_3), яка вперше була отримана авторами [3, 4] під час дегідратації гідрату триоксиду вольфраму $WO_3 \cdot 13\ H_2O$, істотно відрізняється від класичних кубічних, тетрагональних чи моноклінних структур. Структура *h*-WO_3 належить до просторової групи *P*6/*mmm* з параметрами елементарної комірки a = 0,7298 нм та c = 0,7798 нм [3]. У структурі *h*-WO_3 кожні шість октаедрів [WO_6], що з'єднані вершинами, утворюють відкриті гексагональні канали, орієнтовані вздовж осі *c* [3, 4]. Завдяки цій особливості кристалічної структури, гексагональна модифікація триоксиду вольфраму є дуже перспективним матеріалом для позитивних електродів літієвих акумуляторів та електрохромних пристроїв [4]. Пізніше вказану модифікацію триоксиду вольфраму було отримано з гексагональної водневої вольфрамової бронзи H_xWO_3, яку, своєю чергою, було синтезовано в результаті відновлення вольфрамату міді $CuWO_4$ у середовищі водню [5]. Гексагональну модифікацію триоксиду вольфраму отримують також шляхом відпалу гексагональної амоніево-вольфрамової бронзи $(NH_4)_{0,33-x}WO_{3-y}$ [6] та гідротермальним методом [7]. Згадувана вище орторомбічна фаза триоксиду вольфраму (*o*-WO_3) з параметрами кристалічної ґратки a = 0,7341, b = 0,7570, c = 0,7754 нм, яка є стабільною в температурному інтервалі 467—680 °C [8], може бути стабілізована за кімнатної температури шляхом спеціально підібраного хімічного синтезу та сольвотермальним методом [9].

Експериментально електронну будову моноклінної модифікації триоксиду вольфраму (*m*-WO_3) досліджено рентгеноспектральними методами авторами роботи [1], а теоретично — авторами роботи [10] у межах теорії функціонала густини (density functional theory, DFT). Встановлено, що *m*-WO_3 є широкозонним напівпровідником *n*-типу, основний внесок у валентну зону якого здійснюють O2*p*-електронні стани, а поблизу дна зони провідності переважають незаповнені W5*d*-стани.

Мета роботи. Електронну будову гексагональної та орторомбічної модифікацій наразі недостатньо досліджено. Тому метою цього дослідження є теоретичний аналіз електронної структури вказаних модифікацій квантово-механічними DFT-розрахунками. Результати теоретичних розрахунків *h*-WO_3 верифіковано експериментальними дослідженнями.

Теоретичні розрахунки зонної структури та густини електронних станів виконано за допомогою повнопотенціального лінеаризованого методу плоских хвиль (FLAPW) з використанням програмного комплексу WIEN97 [11]. Параметр RK_{max}, який визначає кількість базисних функцій, що брали до розрахунку, становив 6,5, а *GMAX* — 15. У розкла-

данні потенціалу несферичні внески враховували до значення $l = 6$. Обмінно-кореляційний потенціал узято у формі узагальненого градієнтного наближення (generalized gradient approximation, GGA) [12]. Збіжність ітераційного процесу контролювали за допомогою інтегральної різниці заряду $q = \int |\rho_n - \rho_{n-1}| \, dr$, де $\rho_{n-1}(r)$ — вхідна густина заряду, $\rho_n(r)$ — вихідна густина заряду. Обчислення переривали за виконання умови $q \le 0{,}0001$. Для обчислення густини станів проведено додаткову ітерацію з використанням 576 і 462 нееквівалентних точок k у зоні Бріллюена для орторомбічної і гексагональної структур відповідно. Параметри ґратки та положення атомів в елементарній комірці гексагональної модифікації WO_3 наведено в табл. 1, орторомбічної модифікації — у табл. 2.

Вольфрамат міді $CuWO_4$ був вихідним продуктом для синтезу гексагональної модифікації WO_3, і його отримували відпалом на повітрі суміші оксидів CuO і WO_3 (моноклінна модифікація) за методикою [13]. Гексагональна воднева вольфрамова бронза H_xWO_3 є проміжним продуктом у процесі отримання гексагонального триоксиду вольфраму з вольфрамату міді ($CuWO_4 \rightarrow H_xWO_3 \rightarrow$ гексагональний WO_3). Досліджуваний гексагональний WO_3 мав такі параметри елементарної комірки: $a = 0{,}7276$ нм, $b = 0{,}7800$ ($0{,}3900 \times 2$) нм.

Рентгенівську емісійну O$K\alpha$-смугу, що відображає енергетичний розподіл заповнених валентних станів p-симетрії кисню, в досліджуваній гексагональній модифікації WO_3

Таблиця 1. **Параметри елементарної комірки та положення в ній атомів (x, y, z) гексагональної модифікації WO_3**

Атом	x	y	z
W	0,500	0,000	0,000
O1	0,500	0,000	0,500
O2	0,788	0,576	0,500
a, нм		0,7298	
c, нм		0,3899	

Таблиця 2. **Параметри елементарної комірки та положення в ній атомів (x, y, z) орторомбічної модифікації WO_3**

Атом	x	y	z
W1	0,250	0,529	0,469
W2	0,250	0,530	0,968
O1	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,500
O3	0,250	0,769	0,473
O4	0,250	0,778	0,029
O5	0,250	0,504	0,238
O6	0,250	0,515	0,724
a, нм		0,7341	
b, нм		0,7570	
c, нм		0,7754	

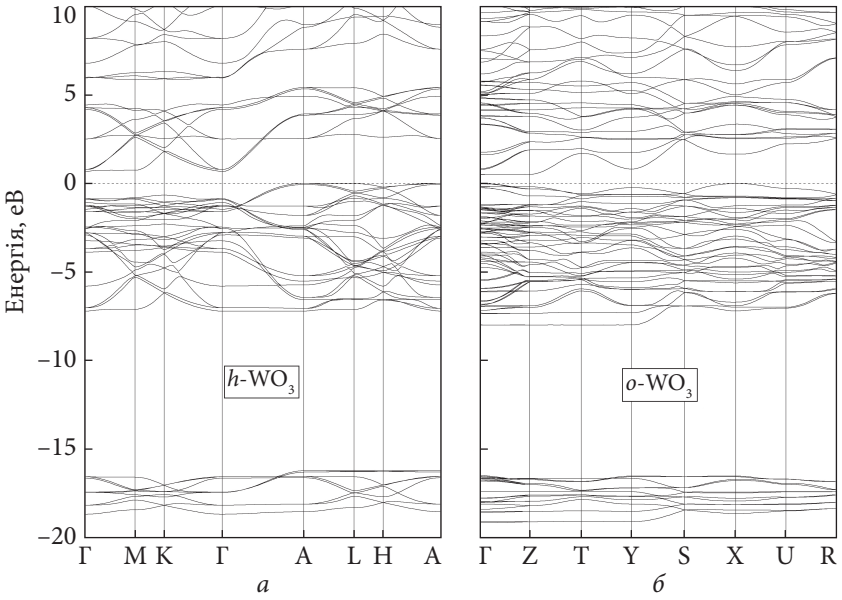


Рис. 1. Дисперсія енергетичних зон у гексагональній (*а*) і орторомбічній (*б*) модифікаціях WO_3

було отримано з використанням рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500, а W$L\beta_5$-смугу, що відображає енергетичний розподіл W5*d*-станів, — за допомогою спектрографа ДРС-2М. Рентгенівський фотоелектронний спектр (РФС) валентних електронів реєстрували за допомогою UHV-Analysis-System. Методика експерименту аналогічна тій, що викладена в [13].

Результати та обговорення. Результати DFT-розрахунків зонної структури в межах першої зони Бріллюена в досліджуваних гексагональній та орторомбічній модифікаціях WO_3 наведено на рис. 1. Отримані результати свідчать про те, що для обох модифікацій WO_3 характерна наявність невеликої енергетичної щілини величиною 0,65 еВ для гексагональної та 0,49 еВ для орторомбічної модифікацій. Очевидно, що отримані теоретичні значення енергетичних щілин є дещо заниженими. Основною причиною заниження значення енергетичної щілини в напівпровідниках у межах стандартних методів теорії функціонала густини, зокрема узагальненого градієнтного наближення (GGA) [12], є похибка самовзаємодії (self-interaction error, SIE) та відсутність розриву похідної в наближених обмінно-кореляційних (ХС) функціоналах. Тому отримані значення 0,65 і 0,49 еВ ми розглядаємо саме в контексті порівняння двох структур триоксиду вольфраму — *o*-WO_3 і *h*-WO_3. В орторомбічній модифікації енергетична щілина "майже пряма" і формується між точками *k* з координатами (0 0 0) і (0 0 0,025), тоді як гексагональна модифікація WO_3 чітко виявляє властивості непрямозонного напівпровідника, для якого мінімум зони провідності та максимум валентної зони розташовані в точках *k* з координатами (0 0 0) і (0,056 0 0,5). Як видно з рис. 1, *б*, найнижче енергетичне значення зони провідності орторомбічної модифікації *o*-WO_3 відповідає точці *k* з координатами (0 0 0,025). Ця точка розташована досить близько до точки *k* з координатами (0 0 0) — центру зони Бріллюена *o*-WO_3, де фіксується максимум валентної зони. У результаті

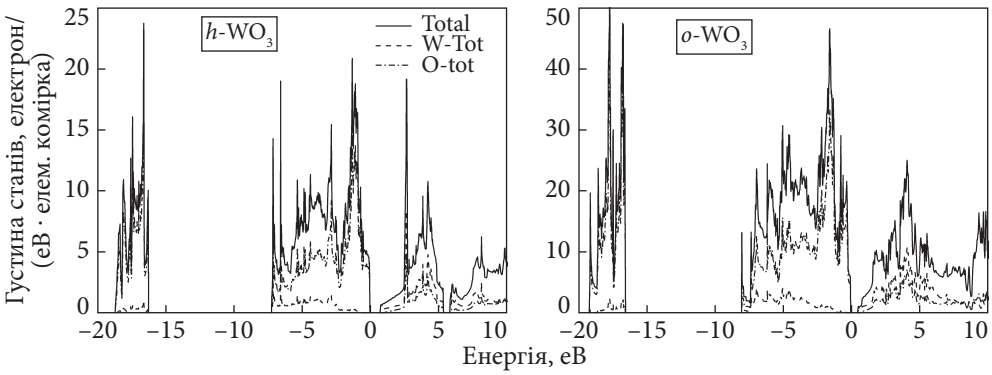


Рис. 2. Загальні густини електронних станів у гексагональній (*а*) і орторомбічній (*б*) модифікаціях WO_3

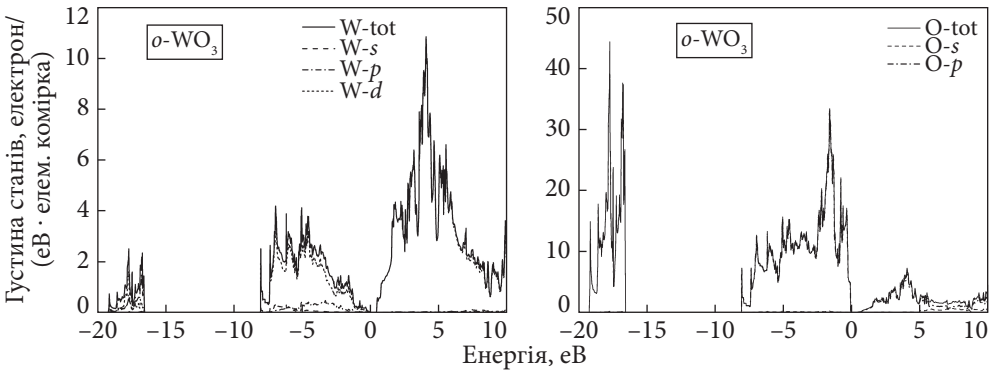


Рис. 3. Парціальні густини електронних станів атомів кисню (*а*) і вольфраму (*б*) в орторомбічній модифікації WO_3

цього різниця значень прямої і непрямої енергетичної щілини в *o*-WO_3 є дуже малою і не перевищує 0,001 еВ.

На рис. 2 наведено результати розрахунків загальних густин електронних станів у гексагональній і орторомбічній модифікаціях WO_3. Очевидно, що основний внесок у загальну валентну смугу здійснюють електронні O2*p*-стани. Їхній внесок найбільший у верхній частині валентної зони і поступово зменшується з переходом до центральної, а далі — до нижньої частини зони. Внесок електронних станів атомів вольфраму (W5*d*-станів) у валентну зону гексагональної і орторомбічної модифікацій WO_3 (переважно у нижню і центральну частини) істотно менший за внесок O2*p*-станів. Електронні стани W6*s*- і W6*p*-симетрій здійснюють значно менший внесок у валентну зону досліджуваних модифікацій триоксиду вольфраму порівняно з W5*d*-станами. Наявності електронних станів O2*s*-симетрії у валентній зоні *h*-WO_3 і *o*-WO_3 не спостерігається. Хоча, як свідчать результати розрахунків парціальних густин станів (рис. 3), електронні O2*s*-стани формують досить інтенсивну смугу в енергетичному діапазоні від –16,5 до –19,0 еВ у дослід-

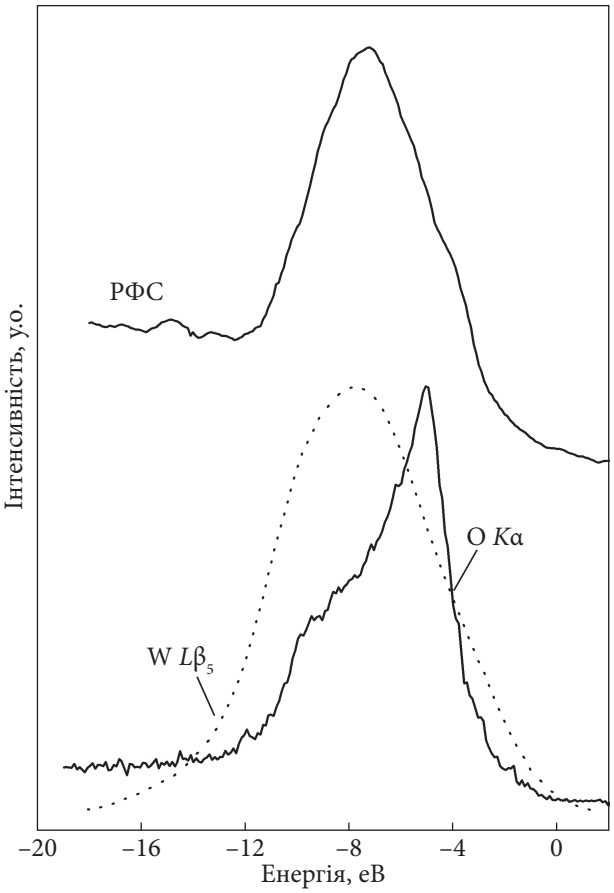


Рис. 4. Суміщення в єдиній енергетичній шкалі РФС-спектра валентних електронів та рентгенівських емісійних O*K*α- і W*L*β_5-смуг у гексагональній модифікації WO_3

жуваних модифікаціях триоксиду вольфраму. Поблизу дна зони провідності *h*-WO_3 і *o*-WO_3 переважають незаповнені електронні W5*d*-стани, з дещо меншим внеском незаповнених O2*p*-станів. Як свідчать результати DFT-розрахунків (див. рис. 2), енергетична ширина валентної смуги в *h*-WO_3 на 0,8 еВ менша, ніж у *o*-WO_3. У валентній зоні гексагональної і орторомбічної модифікацй WO_3 електронні O2*p*-стани гібридизовані певною мірою з W5*d*-станами.

Результати теоретичних DFT-розрахунків стосовно особливостей заповнення валентної зони електронними O2*p*- і W5*d*-станами підтверджено експериментальним дослідженням гексагональної модифікації WO_3 (орторомбічна модифікація триоксиду вольфраму, як зазначалось раніше, є нестабільною і спостерігається за високих температур). Результати суміщення в єдиній енергетичній шкалі РФС-спектра валентних електронів та рентгенівських емісійних (РЕС) O*K*α- і W*L*β_5-смуг, що відображають енергетичний розподіл електронних станів відповідно O2*p*- і W5*d*-симетрії, наведено на рис. 4 для гексагональної модифікації WO_3. Експериментальні дані свідчать про те, що електронні O2*p*-стани здійснюють найбільший внесок у верхній частині валентної зони, а внесок W5*d*-станів переважно спостерігається в нижній і центральній частинах зони, що добре узгоджується з результатами наведених DFT-розрахунків (див. рис. 2, 3). Варто зауважити, що ми застосовували в дослідженні експериментальні РФС/РЕС-

дані для *h*-WO_3 лише з метою підтвердження енергетичного розподілу електронних станів O2*p*- і W5*d*-симетрії. Ці парціальні електронні стани, згідно з теоретичними DFT-розрахунками, здійснюють основний внесок у валентну зону гексагональної модифікації триоксиду вольфраму. Використовуючи експериментальні РФС/РЕС-дані, ми не ставили за мету отримати інформацію про величину чи прямий (або непрямий) характер забороненої зони у цій сполуці.

Висновки. Отже, результати досліджень свідчать про те, що для обох досліджуваних модифікацій WO_3 характерна наявність енергетичної щілини величиною 0,65 еВ для гексагональної та 0,49 еВ для орторомбічної модифікації. В орторомбічній модифікації енергетична щілина "майже пряма" і формується між точками *k* з координатами (0 0 0) і (0 0 0,025), тоді як гексагональна модифікація WO_3 чітко виявляє властивості непрямозонного напівпровідника, для якого мінімум зони провідності та максимум валентної зони розташовані в точках *k* з координатами (0 0 0) і (0,056 0 0,5) відповідно. Основний внесок у валентну зону здійснюють електронні O2*p*-стани (їхній внесок найбільший у верхній частині валентної зони і поступово зменшується з переходом до центральної, а далі — до нижньої частини зони), тоді як внесок W5*d*-станів переважно здійснюється в нижню і центральну частини валентної зони, будучи істотно меншим за внесок O2*p*-станів. Поблизу дна зони провідності сполук *h*-WO_3 і *o*-WO_3 переважають незаповнені електронні W5*d*-стани з дещо меншим внеском незаповнених O2*p*-станів. Для обох досліджуваних модифікацій триоксиду вольфраму характерна наявність гібридизації електронних O2*p*- і W5*d*-станів. Енергетична ширина валентної смуги в *h*-WO_3 на 0,8 еВ менша, ніж у *o*-WO_3.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Khyzhun O.Y. XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides. *J. Alloys Compd.* 2000. **305**. P. 1—6. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00697-6
2. Shrisha S.R., Naga Srinivas G., Sridhar S. Tungsten oxide-based materials: Synthesis, properties, and applications. *Nanomedicine & Nanotechnology Open Access*. 2023. **8**. P. 1—9. https://doi.org/10.23880/nnoa-16000274
3. Gerand B., Nowogrocki G., Guenot J., Figlarz M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *J. Solid State Chem*. 1979. **29**. P. 429—434. https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3
4. Gerand B., Nowogrocki G., Figlarz M. A new tungsten trioxide hydrate, $WO_3 \cdot 13H_2O$: Preparation, characterization, and crystallographic study. *J. Solid State Chem*. 1981. **38**. P. 312—320. https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90062-1
5. Khyzhun O.Yu., Solonin Yu.M., Dobrovolsky V.D. Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies. *J. Alloys Compd*. 2001. **320**. P. 1—6. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01454-7
6. Szilágyi I.M., Madarász J., Pokol G., Király P., Tárkányi G., Saukko S., Mizsei J., Tóth A.L., Szabó A., Varga-Josepovits K. Stability and controlled composition of hexagonal WO_3. *Chem. Mater.* 2008. **20**. P. 4116—4125. https://doi.org/10.1021/cm800668x
7. Wang Y., Zhang Z., Wang Z., Zuo Y., Zhou H., Sun D., Li Y., Yan Y., Feng T., Xie A. Self-seeded growth of hexagonal-phase WO_3 film by a one-step hydrothermal method for high-performance electrochromic energy storage devices. *J. Power Sources*. 2025. **633**. 236350. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236350
8. Salje S. The orthorhombic phase of WO_3. *Acta Cryst.* 1977. **B33**. P. 574—577. https://doi.org/10.1107/S0567740877004130
9. Chacón C., Rodríguez-Pérez M., Oskam G., Rodríguez-Gattorno G. Synthesis and characterization of WO_3 polymorphs: monoclinic, orthorhombic and hexagonal structures. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2015. **26**. P. 5526—5531. https://doi.org/10.1007/s10854-014-2053-5
10. Lambert-Mauriat C., Oison V., Saadi L., Aguir K. Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface. *Surf. Sci*. 2012. **606**. P. 40—45. https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.08.018
11. Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey S.B. WIEN97. A full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties. *The physics of the electronic behaviour in the core region: all-electron LAPW electronic structure calculations*: Workshop (Vienna, 22 june — 4 july 1998). Vienna, 1998. (Improved and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey S.B. *Comput. Phys. Commun*. 1990. **59**. P. 399—415.)
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*. 1996. **77**. P. 3865—3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
13. Yakymchuk O., Luzhnyi I., Bekenev V., Bystrenko O., Bystrenko T., Solonin Y., Khyzhun O. Electronic structure of triclinic tungstate $CuWO_4$: Experiment and theory. *Mater. Sci. Forum*. 2026. **1178**. P. 85—91. https://doi.org/10.4028/p-L4RPnI

Надійшла до редакції 22.09.2026

REFERENCES

1. Khyzhun, O. Y. (2000). XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides. J. Alloys Compd., 305, pp. 1-6. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00697-6
2. Shrisha, S. R., Naga Srinivas, G. & Sridhar, S. (2023). Tungsten oxide-based materials: Synthesis, properties, and applications. Nanomedicine & Nanotechnology Open Access, 8, pp. 1-9. https://doi.org/10.23880/nnoa-16000274
3. Gerand, B., Nowogrocki, G., Guenot, J. & Figlarz, M. (1979). Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. J. Solid State Chem., 29, pp. 429-434. https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3
4. Gerand, B., Nowogrocki, G. & Figlarz, M. (1981). A new tungsten trioxide hydrate, $WO_3 \cdot 13H_2O$: Preparation, characterization, and crystallographic study. J. Solid State Chem., 38, pp. 312-320. https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90062-1
5. Khyzhun, O. Yu., Solonin, Yu. M. & Dobrovolsky, V. D. (2001). Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies. J. Alloys Compd., 320, pp. 1-6. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01454-7
6. Szilágyi, I. M., Madarász, J., Pokol, G., Király, P., Tárkányi, G., Saukko, S., Mizsei, J., Tóth, A. L., Szabó, A. & Varga-Josepovits, K. (2008). Stability and controlled composition of hexagonal WO_3. *Chem. Mater.*, 20, pp. 4116-4125. https://doi.org/10.1021/cm800668x
7. Wang, Y., Zhang, Z., Wang, Z., Zuo, Y., Zhou, H., Sun, D., Li, Y., Yan, Y., Feng, T. & Xie, A. (2025). Self-seeded growth of hexagonal-phase WO_3 film by a one-step hydrothermal method for high-performance electrochromic energy storage devices. J. Power Sources, 633, 236350. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236350
8. Salje, S. (1977). The orthorhombic phase of WO_3. Acta Cryst., B33, pp. 574-577. https://doi.org/10.1107/S0567740877004130
9. Chacón, C., Rodríguez-Pérez, M., Oskam, G. & Rodríguez-Gattorno, G. (2015). Synthesis and characterization of WO_3 polymorphs: monoclinic, orthorhombic and hexagonal structures. J. Mater. Sci: Mater. Electron., 26, pp. 5526-5531. https://doi.org/10.1007/s10854-014-2053-5
10. Lambert-Mauriat, C., Oison, V., Saadi, L. & Aguir, K. (2012). Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface. Surf. Sci., 606, pp. 40-45. https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.08.018
11. Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P. & Trickey, S. B. (1998). WIEN97. A full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties. In: The physics of the electronic behaviour in the core region: all-electron LAPW electronic structure calculations: Workshop. Vienna. (Improved and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P. & Trickey S. B. (1990). Comput. Phys. Commun., 59, pp. 399-415).
12. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77, pp. 3865-3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
13. Yakymchuk, O., Luzhnyi, I., Bekenev, V., Bystrenko, O., Bystrenko, T., Solonin, Y. & Khyzhun, O. (2026). Electronic structure of triclinic tungstate $CuWO_4$: Experiment and theory. Mater. Sci. Forum, 1178, pp. 85-91. https://doi.org/10.4028/p-L4RPnI

Received 22.09.2026

O.A. Yakymchuk, Scopus ID: 60415245200
V.L. Bekenev, https://orcid.org/0009-0003-2438-4731
K.I. Kopylova, https://orcid.org/0000-0003-0225-3223
O.Y. Khyzhun, https://orcid.org/0000-0002-2403-8607
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
E-mail: khyzhun@ukr.net

ELECTRONIC STRUCTURE OF HEXAGONAL
AND ORTHORHOMBIC MODIFICATIONS OF TUNGSTEN TRIOXIDE

The electronic structure of hexagonal and orthorhombic modifications of WO_3 (*h*-WO_3 and *o*-WO_3, respectively) has been studied from both theoretical and experimental perspectives. In particular, first-principles calculations of the band structure were performed for both forms of tungsten trioxide. It has been established that the both WO_3 modifications are semiconductors with the energy band gap of 0.65 eV for the hexagonal modification and 0.49 eV for the orthorhombic one. In the orthorhombic structure, the energy gap is "quasi-direct" and is formed between *k*-points with coordinates (0 0 0) and (0 0 0.025), whereas the hexagonal WO_3 structure is a true semiconductor with an indirect bandgap, with the minimum of the conduction band and the maximum of the valence band located at *k*-points with coordinates (0 0 0) and (0.056 0 0.5), respectively. The main contribution to the valence band of the studied tungsten trioxide modifications comes from O2*p* states, predominantly in the upper part of the band, whereas the contribution from the W5*d* states is observed mainly in the lower and central parts of the band and is significantly smaller than that from the O2*p* states. The theoretical results are consistent with experimental studies of the hexagonal WO_3 modification, for which the valence band spectrum obtained by X-ray photoelectron spectroscopy and the X-ray band, reflecting the energy distributions of the W5*d* and O2*p* states, were measured and plotted on a common energy scale. Electronic states of W6*s* and W6*p* symmetry make a significantly smaller contribution to the valence band of the studied tungsten trioxide modifications compared to W5*d* states. Electronic states of O2*s* symmetry are not detected in the valence band of *h*-WO_3 and *o*-WO_3; however, these states form a rather intense band in the energy range of approximately — 16.5—19.0 eV in the studied tungsten trioxide modifications. In the lower part of the conduction band of *h*-WO_3 and *o*-WO_3, unfilled W5*d* electronic states predominate, while the contribution from unfilled O2*p* states is somewhat smaller. The studied modifications of tungsten trioxide are characterized by hybridization of the O2*p* and W5*d* states, and the valence band width increases by 0.8 eV upon the transition from *h*-WO_3 to *o*-WO_3.

Keywords: *DFT calculations, electronic structure, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray emission spectroscopy, tungsten trioxide.*