

Przewodniki przezroczyste — materiały, które są jednocześnie przezroczyste i przewodzą prąd — odgrywają kluczową rolę we współczesnych technologiach półprzewodnikowych i optoelektronicznych. Związki tego typu są rzadkie i zazwyczaj uzyskuje się je, wychodząc od szerokoprzerwowego izolatora i wprowadzając silne domieszkowanie, aby nadać materiałowi przewodnictwo. Choć strategia ta jest stosowana w urządzeniach komercyjnych, utrudnia jednocześnie osiągnięcie bardzo wysokiej przewodności elektrycznej i wystarczająco wysokiej przezroczystości optycznej. Zainspirowani tym ograniczeniem oraz wczesnymi pracami Zungera i współautorów (Phys. Rev. Lett. 115, 176602, 2015) oraz Engel-Herberta i współautorów (Nat. Mater. 15, 204, 2016), proponujemy alternatywne podejście: rozpocząć od metalu z przerwą energetyczną i uczynić go przezroczystym. W przeciwieństwie do wspomnianych prac, które rozważały wąski zbiór materiałów mogących być jednocześnie metalami z przerwą i przezroczystymi, chcemy wykazać, że właściwości takich metali można szeroko stroić poprzez kontrolowaną niestechiometrię. Konkretnie postulujemy, że metale z przerwą — związki, w których poziom Fermiego leży w głównym paśmie przewodnictwa i które posiadają dużą wewnętrzną lukę między krawędziami głównych pasm — mogą wykazywać charakterystycznie ujemne entalpie tworzenia wakansów kationowych lub anionowych, co prowadzi do samorzutnej niestechiometrii. Taka samorzutna niestechiometria może występować nawet w niskich temperaturach i jest własnością wewnętrzną związku, a nie artefaktem wzrostu. Oczekujemy, że jest to zachowanie ogólne: w typu n-metalach z przerwą tworzenie wakansów kationowych umożliwia zanik elektronów z pasma przewodnictwa do stanów akceptorowych; wynikająca z tego ujemna energia rekombinacji elektron-dziura może kompensować dodatni koszt energetyczny utworzenia wakansu związany z rozrywaniem wiązań chemicznych. Taka indukowana poziomem Fermiego samorzutna niestechiometria może prowadzić do stabilnych, niestechiometrycznych związków o odmiennych właściwościach optoelektronicznych, stabilnych w różnych warunkach. Dzięki temu odpowiednio kontrolowana synteza materiałów może posłużyć do wytwarzania przewodników przezroczystych o zadanych parametrach: przezroczystości, przewodności i stabilności. Zwracamy uwagę, że wysokowydajne przewodniki przezroczyste wymagają: (a) metali o dużej wewnętrznej luce między pasmem walencyjnym a przewodnictwa; (b) na tyle wysokiego stężenia nośników w paśmie przewodnictwa, aby zapewnić przewodnictwo elektryczne; oraz (c) jednocześnie na tyle niskiego stężenia nośników, aby ograniczyć częstotliwość plazmową, tak by absorpcja swobodnych elektronów nie pogarszała wymaganej przezroczystości optycznej. Ponadto (d) swobodne nośniki w paśmie przewodnictwa powyżej wewnętrznej luki nie powinny destabilizować związku poprzez samorzutne tworzenie defektów indukowanych poziomem Fermiego, które tłumiłyby przewodnictwo. Ponieważ odkrywanie takich związków metodą edisonowską, czyli prób i błędów, jest niewiarygodne, przeprowadzimy fundamentalną analizę teoretyczną — obliczenia z pierwszych zasad — w celu określenia kryteriów projektowych nowej generacji przewodników przezroczystych. Skoncentrujemy się na zrozumieniu niestechiometrii w metalach z przerwą i wskazaniu, które związki można zsyntezować. Co istotne, praca ta może wyjaśnić, które związki stanowią wyjątki od klasycznego paradygmatu Daltona (prawa stałości składu) oraz otworzyć nowe zastosowania dla metali z przerwą.