

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE GRADO

Código de TFG: FM32

Materiales de baja dimensión para aplicaciones fotovoltaicas

Low-dimensional materials for photovoltaic applications

Supervisora: Leonor Chico Gómez

Silvia de Castro Romero

Grado en Física

Curso académico 2024-2025

Convocatoria Ordinaria

Calificación: 9.5

Materiales de baja dimensión para aplicaciones fotovoltaicas

Resumen:

Los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs) bidimensionales (2D) presentan propiedades electrónicas y ópticas excepcionales, derivadas del confinamiento cuántico y su baja dimensión, que los convierten en materiales prometedores para electrónica flexible y energía fotovoltaica de nueva generación. Entre sus ventajas destacan su gap ajustable, alta transparencia, flexibilidad mecánica y la aparición de efectos no presentes en materiales masivos. Este trabajo revisa las propiedades clave de los TMDCs 2D, con particular énfasis en sus variantes pentagonales, cuya estructura sin simetría de inversión permite la manifestación del efecto fotovoltaico de volumen (BPVE). Se analiza el efecto fotovoltaico y las estructuras de unión de los TMDCs, y se investiga el BPVE por su potencial para generar corriente sin uniones p-n y superar el límite de eficiencia de Shockley–Queisser. Se estudian experimentalmente el disulfuro de molibdeno (MoS_2) y el diseleniuro de paladio (PdSe_2): se observa el efecto de la reducción del número de capas en la energía de las transiciones excitónicas del MoS_2 , así como propiedades como ambipolaridad y una posible respuesta fotobolométrico en el PdSe_2 . El análisis de estas propiedades en TMDCs y estructuras pentagonales respalda su aplicabilidad en tecnologías de generación de energía tanto mediante efecto fotovoltaico convencional como a través del BPVE.

Abstract:

Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDCs) exhibit exceptional electronic and optical properties, resulting from quantum confinement and their reduced dimensionality. These characteristics make them promising materials for flexible electronics and next-generation photovoltaic technologies. Their key advantages include a tunable band gap, high transparency, mechanical flexibility, and the emergence of phenomena not present in bulk materials. This work reviews the fundamental properties of 2D TMDCs, with particular emphasis on their pentagonal phases, whose non-centrosymmetric structure enables the manifestation of the bulk photovoltaic effect (BPVE). The photovoltaic effect and junction architectures in TMDCs are analyzed, and the BPVE is explored for its potential to generate photocurrent without p–n junctions and to exceed the Shockley–Queisser efficiency limit. Experimentally, molybdenum disulfide (MoS_2) and palladium diselenide (PdSe_2) are studied: we observe how reducing the number of layers affects the energy of the excitonic transitions in MoS_2 , as well as properties such as ambipolarity and a possible photobolometric response in PdSe_2 . The analysis of these properties in TMDCs and their pentagonal structures supports their applicability in energy-harvesting technologies, both via conventional photovoltaic mechanisms and through the BPVE.

Agradecimientos:

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a Jorge Quereda y a Pedro Luis Alcázar por abrirme las puertas del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y brindarme la oportunidad de desarrollar los experimentos que aparecen en este trabajo. Su apoyo y orientación han sido claves para poder llevar a cabo esta investigación.

Índice

1. Introducción: Materiales 2D para aplicaciones fotovoltaicas	1
2. Dicalcogenuros de Metales de Transición	2
2.1. Composición química, tipo de coordinación y grupo puntual de simetría	2
2.2. Estructura electrónica	2
2.2.1. Dependencia con el metal (llenado de sus orbitales d) y el calcógeno	2
2.2.2. Dependencia de la estructura electrónica con el número de capas	3
2.2.3. Modulación de la estructura electrónica mediante otros métodos	4
2.3. Propiedades ópticas	5
2.3.1. Excitones, biexcitones y triones	5
2.3.2. Generación de segundos armónicos	6
3. TMDCs 2D pentagonales	6
3.1. Diseleniuro de paladio pentagonal	7
4. Aplicaciones fotovoltaicas de los TMDCs 2D	8
4.1. El efecto fotovoltaico en la unión p-n	8
4.1.1. Unión p-n con materiales bidimensionales	10
4.2. Efecto fotovoltaico de volumen	11
4.2.1. BPVE en dispositivos reales	12
5. Estudio experimental del MoS₂ y el PdSe₂: resultados y análisis	13
5.1. Estudio experimental del MoS ₂ : Excitones y confinamiento cuántico	13
5.2. Estudio experimental del PdSe ₂ : resultados y análisis	14
6. Conclusiones	17

1. Introducción: Materiales 2D para aplicaciones fotovoltaicas

El silicio es el semiconductor base de la industria fotovoltaica que, por sus extraordinarias propiedades electrónicas y su abundancia, ha permitido durante décadas la generación de energía limpia y renovable con una eficiencia relativamente alta (26.8 % la eficiencia máxima registrada para AM (masa de aire, por sus siglas en inglés) 1.5 y temperatura ambiente [1]), comparable a la de otras fuentes convencionales como las centrales de gas natural o las centrales nucleares. Además, cuenta con una infraestructura de fabricación madura y escalable, lo que ha facilitado su adopción masiva y su crecimiento continuado.

Sin embargo, este excelente material también presenta limitaciones. Su eficiencia está teóricamente restringida por el límite de Shockley–Queisser (eficiencia máxima de $\sim 33\%$ para un gap de 1.34 eV [2], y menor para el silicio, del 32.23%, calculado para un gap de 1.1 eV [3]), lo que impone un techo al rendimiento de las células solares tradicionales. Además, debido a su naturaleza rígida y frágil, no permite fabricar dispositivos flexibles o ultraligeros, lo que restringe su uso en nuevas tecnologías portátiles o integradas en superficies no planas.

En este contexto, los materiales bidimensionales se presentan como una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos y fotovoltaicos. Estos materiales, como el MoS₂ o el PdSe₂, ofrecen propiedades únicas: poseen un gap electrónico ajustable, lo que permite optimizar su respuesta fotovoltaica; tienen gran flexibilidad mecánica, que los hace aptos para dispositivos flexibles y portables; presentan alta absorción de luz para espesores nanométricos, lo que permite diseños ultradelgados y ligeros; y además, algunos estudios teóricos sugieren que podrían incluso superar el límite de Shockley–Queisser [4, 5].

Gracias a estas características, los materiales 2D están posicionándose como una nueva generación de materiales fotovoltaicos, ideales para aplicaciones en ropa inteligente, dispositivos portátiles, ventanas solares y otras tecnologías emergentes donde prometen superar al silicio.

2. Dicalcogenuros de Metales de Transición

Entre los materiales bidimensionales con potencial en aplicaciones fotovoltaicas, los dicalcogenuros de metales de transición o TMDCs (por sus siglas en inglés) destacan de forma sobresaliente. Sus intrigantes propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas, los han convertido en una de las principales vías de investigación para el desarrollo de nuevas tecnologías fotovoltaicas que permitirán superar las prestaciones del silicio a un coste competitivo, además de presentar aplicación en nuevas tecnologías de gran interés, como la electrónica flexible y transparente. Por estas razones, en el presente trabajo vamos a analizar en detalle sus propiedades principales y algunas vías de aplicación de estos materiales en la tecnología fotovoltaica.

2.1. Composición química, tipo de coordinación y grupo puntual de simetría

Los dicalcogenuros de metales de transición son materiales con fórmula general MX_2 , donde X es un calcógeno (S, Se, Te) y M un metal de transición de los grupos de la tabla periódica IV (Ti, Hf, Zr), V (V, Nb, Ta), VI (Mo, W), VII (Tc, Re) o X (Pd, Pt). El átomo de metal se une a dos átomos de calcógeno mediante enlace covalente, de modo que los estados de oxidación son +4 para el metal y -2 para el calcógeno [6]. En la superficie se colocan los pares de electrones no enlazantes de los átomos de calcógeno, por lo que no aparecen enlaces libres en superficie y el material resulta estable y poco reactivo. Las capas del TMDC se unen mediante fuerzas de van der Waals para formar el material masivo.

Los átomos metálicos de los TMDCs se coordinan de forma prismática trigonal (grupo puntual D_{3h}) u octahédrica (grupo puntual D_{3d}) (figs. 1 a y b), dependiendo principalmente del número de electrones del orbital d . En general, se observa la siguiente tendencia: los metales del grupo IV (d^0) presentan coordinación octaédrica, los del grupo V (d^1) presentan ambas coordinaciones, los del grupo VI (d^2) principalmente prismática trigonal, y grupos VII (d^3) y X (d^6) coordinación octaédrica. Es importante conocer el tipo de coordinación, ya que esta determina en gran parte la estructura electrónica y las propiedades de las interfaces entre capas de distintos TMDCs, por ejemplo, la monocapa de MoS_2 es metálica cuando presenta coordinación octaédrica y semiconductora en coordinación prismática trigonal [7].

2.2. Estructura electrónica

2.2.1. Dependencia con el metal (llenado de sus orbitales d) y el calcógeno

Además del tipo de coordinación que adopta el metal de transición, también la interacción entre los orbitales d y los orbitales de enlace del metal-calcógeno (M-X) determinan la estructura electrónica del TMDC. En el caso de la coordinación octaédrica, los orbitales d del metal están degenerados en energía tal que $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} tienen energía e_g , superior a la energía t_{2g} de los orbitales d_{yz} , d_{xz} y d_{xy} . Por su parte, la coordinación prismática trigonal resulta en orbitales con tres energías que en orden creciente son: d_{z^2} con energía a_1 , $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} con energía e y d_{xz} y d_{yz} con energía e' . Dependiendo del llenado de estos orbitales d no enlazantes, las características electrónicas de los TMDCs varían. Así, presentan conductividad metálica cuando estos orbitales están parcialmente ocupados (ReS_2 con coordinación octaédrica) y son semiconductores cuando están totalmente ocupados (MoS_2 con coordinación prismática trigonal). Se observa entonces que la estructura y propiedades electrónicas están fuertemente determinadas por el tipo de metal (por el llenado de sus orbitales d). Por el contrario, el calcógeno tiene una influencia menor en la estructura de bandas del TMDC. En general, al aumentar el número atómico del calcógeno se ensanchan las bandas d y disminuye el gap.

La figura 1c muestra esquemáticamente el llenado de orbitales d para cada grupo de metales y coordinación estudiado, asumiendo una coordinación ideal sin distorsiones. Los compuestos con simetría D_{3d} presentan dos grupos de orbitales no enlazantes, que de menor a mayor energía son $d_{xy,xz,yz}$ y d_{z^2,x^2-y^2} . Los compuestos con simetría D_{3h} por su parte tienen como grupos de orbitales no enlazantes de menor a mayor energía d_{z^2} , $d_{x^2-y^2,xy}$, y $d_{xz,yz}$. En ambos casos, los orbitales se van llenando al ascender

en el grupo del metal, de modo que se produce una transición de carácter metálico a semiconductor. Cuando los orbitales están parcialmente llenos y el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda el material tiene carácter metálico, como ocurre para los metales del grupo V (D_{3h}) y VII (D_{3d}). En cambio, cuando los orbitales están desocupados y el nivel de Fermi queda fuera de las bandas, el material presenta carácter semiconductor, como es el caso de los TMDCs con metales de los grupos IV (D_{3d}), VI (D_{3h}) y X (D_{3d}) [6].

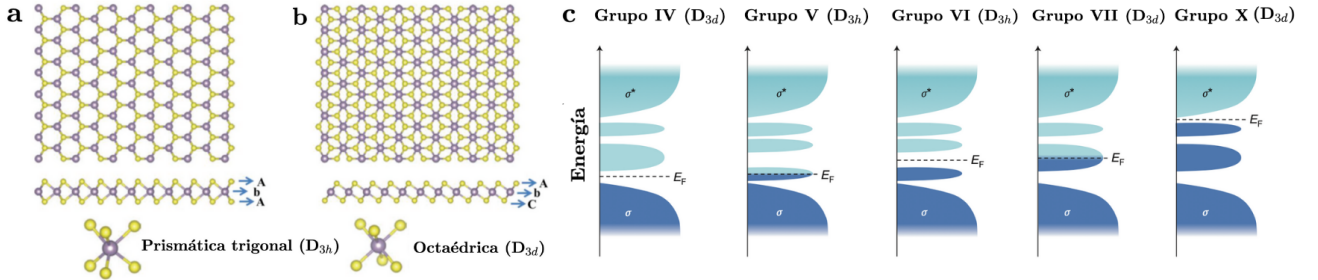


Figura 1: Coordinación (a) prismática trigonal y (b) octaédrica de los TMDCs. (c) Ilustración esquemática y cualitativa del llenado de orbitales y posición del nivel de Fermi para cada grupo metálico. Adaptadas de [6].

2.2.2. Dependencia de la estructura electrónica con el número de capas

La estructura electrónica y el valor del gap también dependen del número de capas y, de hecho, puede modularse variando este parámetro e incluso cambiando la paridad del número de capas [8].

Por ejemplo, es común en los TMDCs observar una transición de gap indirecto para el material masivo a gap directo al disminuir el número de capas. Esta transición se ha observado en MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 y WSe_2 , y se deduce de un aumento en la fotoluminiscencia, al tratarse de un proceso radiativo asociado a saltos banda-banda en gap directo [6]. Los trabajos teóricos explican este fenómeno como una competición entre la interacción entre capas (ILC *interlayer coupling* por sus siglas en inglés) y la interacción espín-órbita (SOC *spin-orbit coupling* en inglés) [9].

A modo de ilustración, vamos a explicar este efecto en el WSe_2 . En el material masivo o multicapa, la banda de valencia (BV) presenta máximos en los puntos Γ y K . El máximo situado en el punto Γ se asocia a los orbitales d_z^2 del metal y p_z del calcógeno, deslocalizados en la dirección fuera del plano, de modo que se ven fuertemente afectados por el ILC. El máximo en el punto K se asocia a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} del metal y a los orbitales p_x y p_y del calcógeno, que no sufren las interacciones entre capas. Al reducir el número de capas y, por consiguiente, la interacción entre capas, la energía del punto Γ aumenta, mientras que la del punto K apenas se ve modificada. Por tanto, el máximo de la banda de valencia transita desde el punto Γ hasta el punto K al reducir el número de capas.

En cuanto a la banda de conducción (BC), los mínimos se sitúan en los puntos Λ y K . El mínimo en K está asociado a los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del metal, que se encuentran en el plano, por lo que apenas se ven afectados por el ILC. Sí sufren, en cambio, el efecto del SOC, que genera un desdoblamiento de las bandas de energía en el punto K . El punto Λ está asociado a los orbitales p_z del calcógeno y a los orbitales s no enlazantes del metal. En este mínimo de la BC tanto el SOC como el ILC desdoblan los niveles de energía. Al reducir el número de capas de 4 a 2, la energía del punto Λ aumenta, mientras que la del punto K disminuye.

Considerando los cambios en las bandas de conducción y valencia, se observan las transiciones del gap recogidas en la figura 2b: en 4L gap indirecto entre Γ y Λ , en 3L gap indirecto entre Γ y K y finalmente, en 2L se produce la transición a gap directo entre K y K , que se mantiene en 1L [9].

Debemos notar que el número de capas para el cual se produce la transición de gap indirecto a directo dependerá de la intensidad relativa entre el SOC y el ILC, que varía para cada TMDC. Por ejemplo, para el WTe_2 la transición aparece en la tetracapa, para el MoTe_2 en la tricapa, para el WSe_2 en la bicapa y para el MoS_2 en la monocapa.

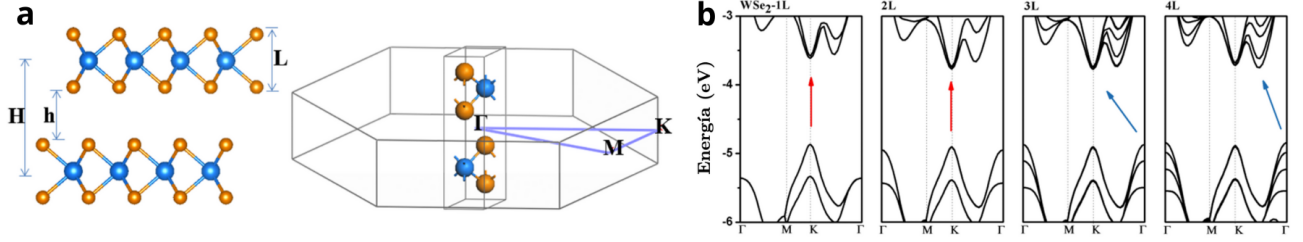


Figura 2: (a) Estructura cristalina del WSe₂ y su 1ZB. (b) Evolución de la estructura de bandas del WSe₂ en función del número de capas. Adaptadas de [9].

Igualmente, debido a la competición entre el SOC y el ILC, se observa que el valor del gap también varía con el número de capas: al disminuir el número de capas aumenta el valor del gap. Se trata de una propiedad muy deseable ya que permite optimizar la respuesta fotovoltaica del material.

2.2.3. Modulación de la estructura electrónica mediante otros métodos

Existen otros métodos que permiten variar la estructura electrónica de los TMDCs como son la aplicación de tensión, campo eléctrico o campo magnético, la variación de temperatura y composición, etc [10, 11]. A continuación exponemos algunos de estas técnicas.

Control por aplicación de tensión. La transición de gap indirecto a directo que se analiza en la sección anterior también puede conseguirse para un número fijo de capas mediante la aplicación de tensión, como sucede en el MoSe₂ bicapa [9]. La tensión se aplica aumentando la separación entre monocapas y se mide como la variación de la distancia entre los átomos del calcógeno normalizada por la distancia inicial antes de aplicar la tensión. Para una tensión nula, este material bicapa presenta gap indirecto entre el punto Γ de la BV y el K de la BC. En cambio, al aplicar tensión en la dirección fuera del plano, la energía del máximo de la BV en el punto Γ se reduce debido a que el ILC se debilita. La disminución en energía es progresiva hasta que al alcanzar un 6% de tensión la energía del máximo de la BV en el punto K supera a la del máximo en el punto Γ , de modo que se produce la transición de gap indirecto a gap directo (fig. 3a).

Control por temperatura. La temperatura afecta a los mecanismos de recombinación no radiativos y al comportamiento de excitones y fonones [12]. Al disminuir la temperatura, los efectos no radiativos se reducen hasta inhibirse y se produce entonces un aumento de la intensidad de la fotoluminiscencia. Además, la temperatura afecta a los parámetros de red haciendo que la estructura de bandas cambie siguiendo la relación experimental de Varshni según la cual $E_{gap} = E_{gap,0} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ [13], de modo que se observa un desplazamiento hacia el azul para valores bajos de la temperatura. También, al bajar la temperatura se observa la contribución de triones y biexcitones que a temperatura ambiente (~ 26 meV) se disocian y no pueden observarse, ya que tienen muy bajas energías de ligadura, del orden de decenas de meV. Este es el caso del MoSe₂ para el cual se observa un trión a baja temperatura (fig. 3 b).

Control por aplicación de campo magnético. Algunos TMDCs como el WSe₂ presentan dos valles ($\pm K$) degenerados en energía con un pseudoespín de valle asociado, que además presentan distinta respuesta óptica dependiendo de la polarización de la luz ($\sigma+$ o $\sigma-$). Los electrones en estos valles tiene momento magnético orbital finito debido a la falta de simetría de inversión, pero distinto signo, debido a la simetría temporal [14]. Por efecto Zeeman, al aplicar un campo magnético fuera del plano, los valles se separan en energía. Así, Srivastava y otros [15] reportaron para el WSe₂ un desdoblamiento de la energía de los valles proporcional al campo magnético aplicado (fig. 3c).

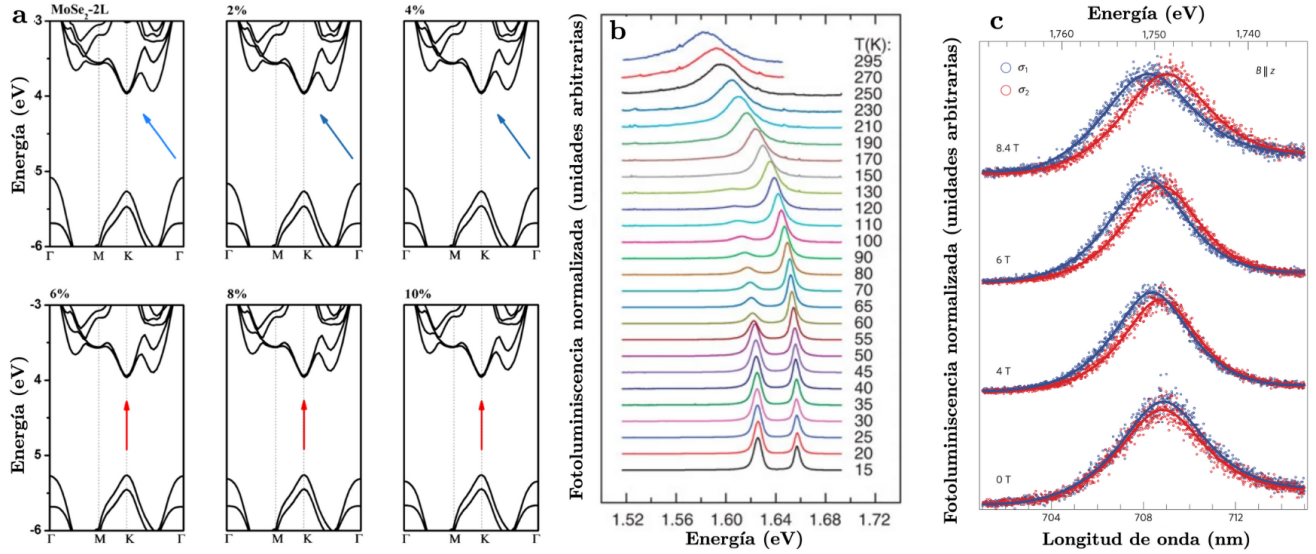


Figura 3: (a) Variación de la estructura electrónica del MoSe₂ bicapa con la tensión. Adaptada de [9]. (b) Fotoluminiscencia normalizada en función de la temperatura para el MoSe₂ monocapa. Adaptada de [12]. (c) Fotoluminiscencia normalizada, resuelta en polarización, del WSe₂ para distintos valores del campo magnético aplicado fuera del plano. Adaptada de [15].

2.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los TMDCs están determinadas por la estructura de bandas de energía. Por tanto, la modificación de estas bandas mediante los mecanismos expuestos anteriormente afectará de forma directa a propiedades ópticas como la absorción, la fotoluminiscencia y la fotoconductividad.

2.3.1. Excitones, biexcitones y triones

Los TMDCs presentan excitones, cuasipartículas formadas por un electrón y un hueco ligados por atracción coulombiana. Además, en el caso de los TMDCs 2D, se observan tanto excitones de Wannier (radio excitónico grande y energía de ligadura pequeña) como de Frenkel (radio excitónico pequeño y energía de ligadura grande), debido al confinamiento y a la disminución de la constante dieléctrica, que da lugar a un aumento de la interacción coulombiana. Por supuesto, ya que la estructura electrónica de los TMDCs depende del número de capas, la naturaleza de los excitones varía significativamente entre el material masivo y el TMDC de pocas capas. Para pocas capas, la interacción electrón-hueco es superior, por lo que aumenta la energía de ligadura. El excitón emitirá, al recombinarse, un fotón con energía similar a la diferencia entre la energía del electrón y la del hueco menos la energía de ligadura, de modo que el fotón emitido tendrá menor energía que el gap, y esta dependerá del número de capas del material [10].

También es posible la formación de triones (cuasipartículas formadas por tres portadores ligados por interacción coulombiana: dos huecos y un electrón -trion con carga positiva- o dos electrones y un hueco -trion con carga negativa-) y biexcitones (cuasipartículas formadas por dos excitones ligados por interacción coulombiana), cuya existencia es importante en TMDCs 2D dopados debido a la fuerte interacción coulombiana y a la presencia de electrones y huecos libres provenientes del dopado. Al aumentar el número de capas, la constante dieléctrica se apantalla, es decir, aumenta su valor, con lo que disminuye la energía de ligadura y por tanto la observación de triones y biexcitones será más probable para un número menor de capas.

2.3.2. Generación de segundos armónicos

Los TMDCs 2D presentan generación de segundos armónicos (SHG por sus siglas en inglés), dependiente de la simetría cristalina del material. Algunos de los efectos observados son la dependencia de la intensidad de los segundos armónicos con la paridad del número de capas, efectos de polarización o resonancia de excitones [10].

Por ejemplo, se observa en el MoS₂ monocapa generación de segundos armónicos que no se produce en el MoS₂ bicapa. Esto se debe a que en bicapa el TMDC tiene simetría de inversión que impide la aparición del efecto óptico no lineal, mientras que en el caso de la monocapa esta simetría se rompe y la generación de segundos armónicos sí puede producirse. En concreto, lo que se observa es SHG para número de capas impar.

Algunos TMDCs, presentan efectos de resonancia excitónica. Esto sucede cuando inciden fotones con energía similar a la mitad de la energía del excitón, de modo que se forma un excitón que facilita la generación del segundo armónico. Además, como se trata de un excitón real, este tiene mayor tiempo de vida que el estado virtual, lo que potencia la intensidad del SHG.

Por otro lado, la generación de segundos armónicos permite estudiar la estructura del TMDC [10]. Así por ejemplo, para los TMDCs del grupo puntual D_{3h}, la intensidad del segundo armónico viene descrita por

$$I = I_0 \cos^2(3\Phi + \Phi_0), \quad (1)$$

donde Φ es el ángulo entre la polarización de la luz incidente y la dirección armchair del TMDC, I_0 es la máxima intensidad del SHG y Φ_0 es el ángulo de orientación cristalográfica. Así, estudiando Φ del segundo armónico se puede calcular la dirección armchair y zigzag. También la intensidad del SHG depende del ángulo entre capas (θ) como

$$I(\theta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos 3\theta, \quad (2)$$

donde I_1 es la intensidad del copo 1 y I_2 la del copo 2. Con esta expresión se puede tanto caracterizar el ángulo entre capas, como estudiar su variación como herramienta para generar interferencia constructiva para un ángulo de 0° o destructiva para un ángulo de 60°.

3. TMDCs 2D pentagonales

El plano euclídeo puede teselarse con cuadrados, triángulos equiláteros y hexágonos regulares. Sin embargo, los pentágonos regulares poseen simetría de orden 5, que no permite un empaquetamiento periódico sin dejar huecos, por lo que no es compatible con la estructura de los cristales ni con la teselación del plano euclídeo. A raíz de esta curiosidad matemática, y desde que Karl Rheindhart lo propusiera como problema de interés en 1918, se han descubierto 15 figuras pentagonales irregulares capaces de teselar el plano euclídeo (fig. 4).

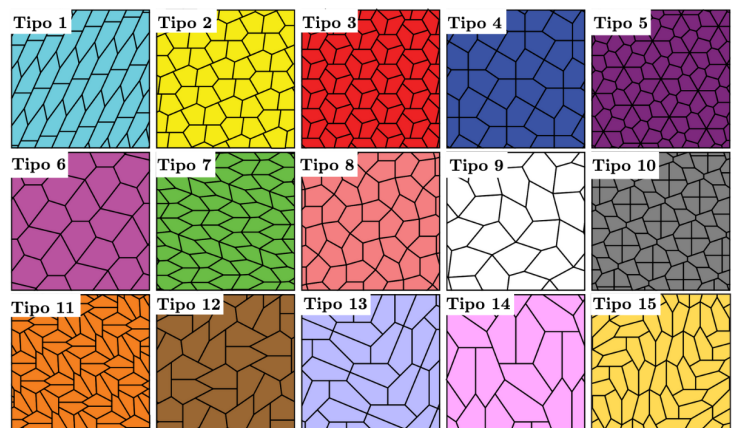


Figura 4: Teselación con pentágonos irregulares. Adaptado de [16].

Motivados por este tipo de estructuras no convencionales, en 2015 se propuso la existencia del pentagrafeno como un posible material 2D con estructura pentagonal [17]. En 2017, Oyedele y otros [18] sintetizaron por primera vez un material 2D con estructura pentagonal: el diseleniuro de paladio pentagonal. Desde entonces, la investigación en el área de los pentamateriales bidimensionales ha sido frenética.

La síntesis de estructuras 2D con teselado pentagonal no es sencilla, puesto que las posiciones atómicas en los materiales reales rara vez coinciden con los patrones de teselado matemático del plano en pentágonos. Además, la fusión de pentágonos genera una alta energía de tensión que restringe la formación de este tipo de estructuras. A pesar de estas limitaciones, el avance en el estudio de los materiales 2D pentagonales y sus propiedades físicas ha sido muy fructífero en los últimos años. Se han revelado propiedades físicas inusuales derivadas de esta estructura pentagonal y de su baja simetría, y se están investigando estos materiales por sus potenciales aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas y fotovoltaicas [19].

En general, los TMDCs pentagonales presentan propiedades similares a las estudiadas para el resto de TMDCs: modulación del gap con el número de capas, flexibilidad, gran absorción, etc. Sin embargo, derivadas de su geometría y su simetría peculiares, estos materiales pentagonales exhiben otras propiedades interesantes. Así, por ejemplo, pueden presentar generación de segundos armónicos muy intensa, piezoelectricidad, ferroelasticidad, estados cuánticos topológicos, gran anisotropía en el plano, coeficiente de Poisson negativo o ferromagnetismo [16]. En concreto, más adelante estudiaremos en profundidad el efecto fotovoltaico de volumen que aparece en algunos de estos materiales debido a su geometría pentagonal.

3.1. Diseleniuro de paladio pentagonal

Entre los dicalcogenuros de metales de transición 2D, el diseleniuro de paladio o PdSe₂ destaca por ser el primero con estructura pentagonal en ser sintetizado [18]. Este hito marcó un punto de inflexión en la investigación de materiales 2D pentagonales, al confirmar las predicciones teóricas sobre la existencia de este tipo de estructuras en la naturaleza.

El PdSe₂ es un TMDC estable en aire, con una estructura pentagonal corrugada. Cada átomo de paladio se une mediante enlaces covalentes a cuatro átomos de selenio, y los átomos de selenio vecinos se unen covalentemente formando enlaces Se-Se. En conjunto, los átomos del PdSe₂ se disponen formando anillos pentagonales que se distribuyen según la teselación de tipo 2 en la figura 4. En el material masivo, las capas de PdSe₂ se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. Se apilan según el eje *c* formando una estructura ortorrómbica con simetría espacial Pbc₂a y grupo de simetría puntual D_{2h} (con simetría de inversión o centrosimétrico), cuya celda unidad contiene 4 átomos de paladio y 8 de selenio (fig. 5a). Sin embargo, al reducir las dimensiones a 2D, su simetría cambia, variando en función del número de capas: el material con número de capas par no tiene centrosimetría, pertenece al grupo puntual C_{2v} y al grupo espacial Pca2₁; mientras que para un número de capas impar, el material es centrosimétrico, pertenece al grupo puntual C_{2v} y al grupo espacial P2₁/c (figs. 5b-e). Esta singularidad será determinante para las propiedades electrónicas (BPVE) y ópticas (SHG) del material, como veremos más adelante.

En cuanto a las propiedades electrónicas, existe cierta controversia sobre el valor del gap en el material masivo. Mientras que algunos autores concluyen que el PdSe₂ masivo tiene energía de gap nula [18], otros han calculado valores del gap del orden de los meV [20, 21]. En cualquier caso, al reducir el número de capas, se abre un gap indirecto que aumenta hasta un valor máximo de 1.3 eV en la monocapa [18]. La movilidad máxima reportada para electrones (huecos) para dispositivos de PdSe₂ fabricados sin recocido ni tratamientos de vacío es de 54 cm² V⁻¹ s⁻¹ (14 cm² V⁻¹ s⁻¹), en el rango de otros TMDCs como el MoS₂, pero aún pequeña para aplicaciones. Sin embargo, se ha observado que tras un recocido a 450 K en vacío, la movilidad de electrones puede aumentar hasta los 216 cm² V⁻¹ s⁻¹ [20], un valor mucho más deseable para la optoelectrónica.

Por otro lado, el PdSe₂ muestra comportamiento ambipolar, es decir, puede conducir tanto por electrones (tipo n) como por huecos (tipo p) [22]. Esta ambipolaridad se mantiene al variar el número de capas, aunque se ve afectado por otros factores, como la adhesión de moléculas ambientales, y puede

modularse mediante recocido en vacío, llegando a presentar comportamiento unipolar tipo n [20].

Con respecto a las propiedades ópticas, el PdSe₂ presenta gran anisotropía óptica dentro del plano, derivada de su estructura pentagonal, y efectos ópticos no lineales derivados de su falta de centrosimetría (en capas pares). Así por ejemplo, el PdSe₂ presenta generación de segundo armónico, dependiente de la paridad del número de capa, siendo la intensidad del SHG mayor en capas pares (por la ruptura de simetría) y máxima para cuatro capas (fig. 5g). También debido a la anisotropía, la intensidad del SHG depende de la polarización de la luz incidente (fig. 5h) [21], lo que lo hace apropiado para sensores y optoelectrónica.

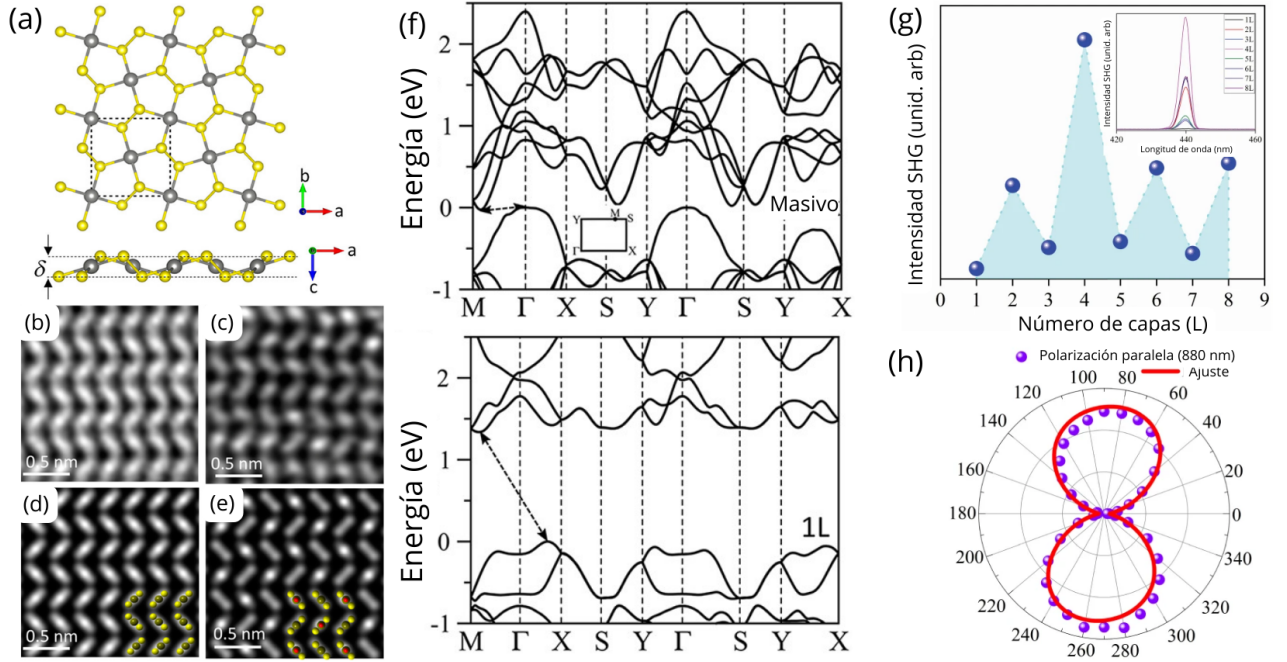


Figura 5: (a) Vista superior y lateral de la estructura del de PdSe₂ monocapa, pentagonal y corrugada. Imágenes STEM (b y c) y simuladas (d y e) de la estructura del PdSe₂. Número de capas par en (b y d) e impar en (c y e). (f) Estructura de bandas calculadas para el PdSe₂ masivo (arriba) y monocapa (abajo) con el método de optPBE. Adaptadas de [18]. (g) Intensidad integrada de segundo armónico del PdSe₂ para espesores de 1 capa a 8 capas, excitado con luz de 880 nm. Recuadro: intensidad del SHG en función del número de capas. (h) Gráfico polar de la intensidad integrada del SHG para el PdSe₂ de 4 capas, excitado con luz de 880 nm. Adaptadas de [21].

4. Aplicaciones fotovoltaicas de los TMDCs 2D

Como ya se ha visto, los TMDCs 2D presentan propiedades que los hacen adecuados para aplicaciones fotovoltaicas como gap electrónico ajustable, flexibilidad mecánica, alta absorción de luz, efectos ópticos no lineales, transparencia, etc. En esta sección vamos a exponer los efectos fotovoltaicos que se producen en estos materiales junto con las estructuras más interesantes para la fabricación de dispositivos.

4.1. El efecto fotovoltaico en la unión p-n

El efecto fotovoltaico es el fenómeno físico por el cual se genera una corriente eléctrica al iluminar una unión p-n, es decir, en la interfaz entre un semiconductor tipo p y uno tipo n.

En esta unión, debido a la diferencia de concentración de portadores de carga entre ambas regiones, se genera una corriente de difusión: los electrones se mueven desde la región n hacia la p, y los huecos en

sentido contrario. Este movimiento deja atrás iones fijos, generando la llamada zona de carga espacial (ZCE), donde se establece un campo eléctrico interno que va de la región n a la p. Este campo induce una corriente de arrastre en sentido opuesto a la de difusión. Se establece entonces un equilibrio dinámico entre ambas y los niveles de Fermi de las dos regiones se igualan. Este equilibrio se refleja en una curvatura de las bandas y la formación de una barrera de potencial en la unión (fig. 6a) [23].

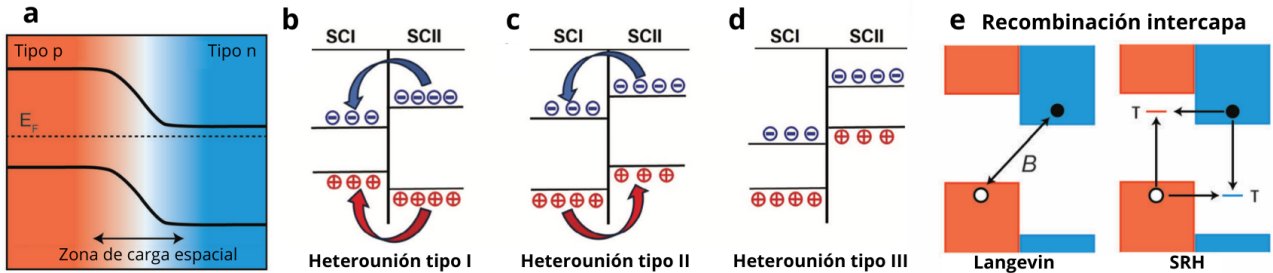


Figura 6: (a) Campo eléctrico interno formado en una unión p-n masiva. (b-d) Transferencia de carga en heterouniones tipo-I (b), tipo-II (c) y tipo-III (d). (b-d) Adaptadas de [23]. (e) Diagramas esquemáticos de la recombinación intercapas en una unión p-n monocapa-monocapa mediante recombinación de Langevin y recombinación SRH. (a y e) Adaptadas de [24].

En las células solares, la unión se encuentra en polarización inversa ($V < 0$), por lo que, para tratar de restablecer el equilibrio, se producen procesos de generación de carga. Al incidir sobre la unión luz con energía suficiente, se generan pares electrón-hueco que se separan debido al campo eléctrico de la ZCE, produciendo una fotocorriente o corriente de generación, dando lugar al efecto fotovoltaico.

En cambio, en uniones de materiales 2D como los TMDCs, se produce confinamiento cuántico, haciendo que la respuesta fotovoltaica sea algo distinta [24]. Debido a su espesor atómico, no se forma una zona de carga espacial ni se produce curvatura de bandas. En su lugar, aparece una discontinuidad abrupta de las bandas en la interfaz (fig. 6b-d). En concreto, la unión semiconductor-semiconductor en 2D se clasifica en tres tipos, dependiendo de la alineación de bandas:

- Tipo I (fig.6b): las bandas de valencia y conducción del semiconductor 1 están dentro del rango de energías del semiconductor 2, formando un pozo cuántico que confina portadores en el semiconductor 1.
- Tipo II (fig.6c): las bandas del semiconductor 2 están desfasadas por encima de las del semiconductor 1, lo que facilita la separación de portadores y disminuye la recombinación, haciéndolo ideal para aplicaciones fotovoltaicas.
- Tipo III (fig.6d): ambas bandas del semiconductor 2 están por encima de la banda de conducción del semiconductor 1, lo que da lugar a una unión tipo semimetálica.

Por su capacidad para separar portadores de forma espontánea en polarización inversa, la unión tipo II es la más apropiada para aplicaciones fotovoltaicas. En contraposición a los materiales masivos, en los semiconductores 2D esta separación y, por tanto, el efecto fotovoltaico, no se debe a un campo eléctrico generado en una zona de carga espacial, sino a mecanismos de recombinación por efecto túnel intercapas entre portadores mayoritarios. Esta recombinación puede darse por dos mecanismos (fig. 6e) que además pueden ser simultáneos [24]:

- Recombinación Shockley-Read-Hall (SRH): se recombinan portadores a través de estados trampa en el gap, mediada por túnel inelástico.
- Recombinación de Langevin: se recombinan directamente electrones y huecos por interacción de Coulomb.

4.1.1. Unión p-n con materiales bidimensionales

Las uniones p-n fabricadas con materiales bidimensionales pueden clasificarse en tres categorías principales: homoestructuras, heteroestructuras y estructuras de dimensiones mixtas [24]. En esta sección, se describen sus características y algunos de los subtipos que se presentan en cada caso.

Heterouniones. Una heterounión es la unión entre dos semiconductores diferentes, tanto en composición como en concentración de portadores. Esta diferencia genera una barrera de potencial que permite controlar el comportamiento electrónico y el transporte de portadores dentro de la estructura. En materiales masivos, fabricar una heterounión de alta calidad requiere un buen acoplamiento estructural, es decir, que los parámetros de red y los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales sean similares, para evitar la aparición de tensiones y defectos en la interfaz. Sin embargo, esta limitación no afecta a los materiales bidimensionales (como los TMDCs), ya que su superficie, libre de enlaces sin saturar, permite formar interfaces sin tensión, incluso entre materiales con diferentes estructuras cristalinas. Esta propiedad facilita la creación de una amplia variedad de combinaciones entre semiconductores, sin las restricciones impuestas por la compatibilidad estructural.

Las heterouniones 2D pueden construirse en dos geometrías: heterouniones laterales, cuando se unen dos materiales 2D dentro del mismo plano, compartiendo una interfaz unidimensional a lo largo de sus bordes; y heterouniones verticales, apilando dos materiales bidimensionales diferentes, de modo que la unión se establece en la dirección perpendicular al plano del material. En concreto, la investigación de las heterouniones verticales [25] ha sido abrumadoramente fructífera, ya que pueden fabricarse por técnicas *top-down*, relativamente sencillas en comparación con las técnicas *bottom-up* como CVD (deposición química en fase de vapor) y otras técnicas epitaxiales para fabricar heterouniones laterales [26].

Homouniones. Las homouniones son uniones p-n fabricadas con un único material 2D, pero con diferentes niveles de dopado en distintas regiones. Esta variación de dopado se puede lograr mediante cuatro métodos principales: ingeniería de capas (espesor) [27]; dopado electrostático mediante puertas locales; dopado químico con la adsorción de moléculas o nanopartículas [28]; y dopado elemental, combinando regiones con distintas impurezas dopantes. Además, al emplear el mismo material en toda la unión se evita la aparición de estados trampa, que podrían atrapar portadores, por lo que se reduce la dispersión de portadores en la interfaz. También se simplifican los procesos de síntesis y fabricación al tratarse de un único tipo de semiconductor, y se evitan por ejemplo las impurezas en la intercara durante el proceso de transferencia.

Estructuras de dimensiones mixtas. Se pueden fabricar uniones p-n combinando materiales 2D con otros de distinta dimensión (0D, 1D o 3D), que se integran fácilmente con los TMDCs por fuerzas de van der Waals. Por ejemplo, Min y otros [29] añadieron puntos cuánticos de grafeno (GQDs) a un dispositivo de MoS₂ 2D. Los GQDs inyectan portadores de carga en el MoS₂ debido a que su nivel de Fermi se encuentra por encima del nivel de Fermi del TMDC. Esta transferencia de carga da lugar a portadores con tiempos de vida más largos, lo que mejora la eficiencia en la extracción de carga y permite ampliar el rango de absorción espectral, extendiéndolo hasta la región del ultravioleta cercano.

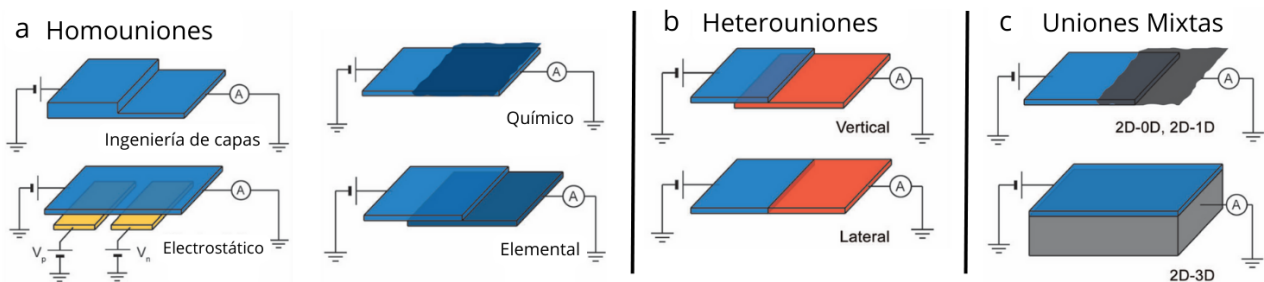


Figura 7: (a) Heterouniones. (b) Homouniones. (c) Uniones de dimensiones mixtas. Adaptadas de [24].

4.2. Efecto fotovoltaico de volumen

El efecto fotovoltaico convencional se produce en la unión de dos materiales debido a la diferencia en la concentración de portadores de carga a cada lado de la unión. Esta asimetría permite la generación de una corriente eléctrica cuando el sistema es iluminado. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, también es posible generar fotocorriente en un material homogéneo, sin necesidad de una unión ni de una diferencia en la densidad de portadores. Es lo que se conoce como **efecto fotovoltaico de volumen o BPVE** (por sus siglas en inglés, *bulk photovoltaic effect*). El BPVE se produce en cristales que carecen de simetría de inversión o centrosimetría. En estos materiales, los excitones pueden separarse de forma espontánea, de modo que la iluminación induce una corriente eléctrica incluso en ausencia de una estructura de unión o de un campo eléctrico externo. La corriente total generada por el BPVE tiene dos contribuciones principales: la corriente balística y la corriente de desplazamiento (*shift current*) [30], aunque existe cierta controversia sobre cuál es más determinante para la corriente total y muchos trabajos se centran únicamente en la corriente de desplazamiento (que también resulta más fácil de calcular) y obvian el efecto de la corriente balística.

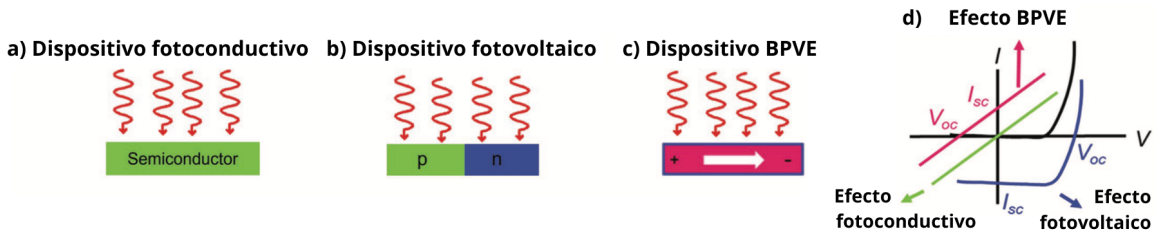


Figura 8: Ilustración esquemática de: (a) un dispositivo fotoconductor, (b) un dispositivo fotovoltaico y (c) un dispositivo basado en el efecto fotovoltaico de volumen (BPVE). d) Características I–V que muestran el efecto fotoconductor, el efecto fotovoltaico y el BPVE. Adaptada de [31].

La **corriente balística** se produce por una asimetría en la distribución de momentos, y viene descrita por la siguiente expresión.

$$\mathbf{j}_b = -q \sum_{s,\mathbf{k}} f_{s,\mathbf{k}} v_{s,\mathbf{k}}, \quad (3)$$

siendo $f_{s,\mathbf{k}}$ la distribución de momentos de la banda s y $v_{s,\mathbf{k}} = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{s,\mathbf{k}} / \hbar$ la velocidad del electrón en la banda s . Según el principio de balance detallado, la probabilidad de que un portador transite de un estado con momento \mathbf{k} a otro con estado \mathbf{k}' es la misma que de la transición opuesta. En cambio, para cristales no centrosimétricos, este principio se incumple, de modo que la probabilidad de las dos transiciones es distinta y por tanto, $f_{s,\mathbf{k}} \neq f_{s,-\mathbf{k}}$. La violación de este principio en cristales no centrosimétricos puede deberse a distintos procesos, como la dispersión inelástica de los portadores en centros con asimetría (fig. 9a), la excitación de centros de impurezas que presentan un potencial asimétrico (Fig. 9b), o el salto de portadores entre centros asimétricamente distribuidos (fig. 9c) [32].

La **corriente de desplazamiento** es un mecanismo de naturaleza cuántica que se deriva de los elementos no diagonales de la matriz de densidad de estados electrónicos. La corriente se produce debido al desplazamiento en la red real ($R_{n'n}$)¹ de los portadores al producirse una transición electrónica excitada por la luz desde un estado $|n\rangle = |s, \mathbf{k}\rangle$ a otro $|n'\rangle = |s', \mathbf{k}'\rangle$. Es decir, se deriva de un cambio de posición asociado a la transición cuántica. Viene descrita por

$$\mathbf{j}_{sh} = q \sum_{n,n'} W_{n'n} R_{n'n}, \quad (5)$$

donde $W_{n'n}$ es el ritmo de transición del estado n al n' , dependiente de la distribución de momentos f_n y f'_n .

¹ $R_{n'n}$ se describe como

$$\mathbf{R}_{n'n} = \mathbf{R}_{nn'} = -(\nabla_{\mathbf{k}} + \nabla_{\mathbf{k}'})\Phi_{n'n} + \Omega_n + \Omega'_n, \quad (4)$$

donde $\Phi_{n'n}$ es la fase del elemento de transición de la matriz y Ω_n es la conexión de Berry. $R_{n'n}$ es par en \mathbf{k} y \mathbf{k}' de modo que será distinto de cero solo cuando exista falta de simetría de inversión.

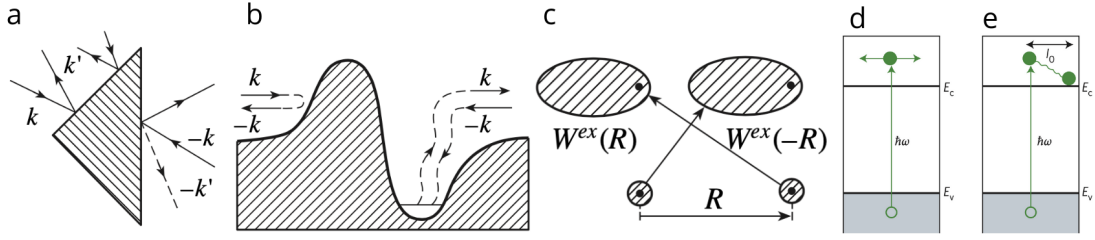


Figura 9: Incumplimiento de principio de balance detallado por (a) dispersión inelástica en centros asimétricos, (b) centros de impurezas con potencial asimétrico, (c) saltos entre centros asimétricamente distribuidos. Adaptadas de [30]. Distribución de portadores fuera del equilibrio (d) simétrica en un cristal centrosimétrico y (e) asimétrica en un cristal no centrosimétrico. Adaptadas de [32].

El BPVE, además de generarse en materiales homogéneos sin necesidad de fabricar uniones, ofrece otra ventaja sobresaliente: puede superar el límite de eficiencia de Shockley–Queisser. Esto se debe a que tanto la corriente balística como la de desplazamiento involucran portadores no termalizados, es decir, portadores que aún no han perdido la energía que obtuvieron de la luz incidente [33]. Esto se demostró para el BaTiO_3 , un ferroeléctrico con un gap de 3.2 eV para el que se obtuvo una eficiencia de 4.8 %, es decir, un 50 % por encima del límite de Shockley–Queisser para ese valor del gap [32].

4.2.1. BPVE en dispositivos reales

El BPVE se produce en materiales carentes de centrosimetría como nanotubos de WSe_2 , MoS_2 tensionado y ferroeléctricos como el CuInP_2S_6 [31]. En concreto, uno de los TMDCs en los que se ha observado experimentalmente el BPVE es el MoTe_2 . Aftab y otros [34] midieron el BPVE en un copo nanométrico de MoTe_2 (~ 12 nm) con simetría $1T'$, una distorsión de la coordinación octaédrica $1T'$, perteneciente al grupo de simetría $P_{mn}2_1$, de modo que presenta falta de centrosimetría. Además, se observó que al someter el dispositivo a una tensión uniaxial, el material experimentaba una transición de fase desde $1T'$ a $1T''$ o a $1T'''$ que derivaba en una disminución del gap y un aumento de la respuesta BPVE. De esta manera demostraron que el MoTe_2 presenta efecto fotovoltaico de volumen que además podía modularse de forma sencilla y efectiva mediante aplicación de tensión (fig. 10).

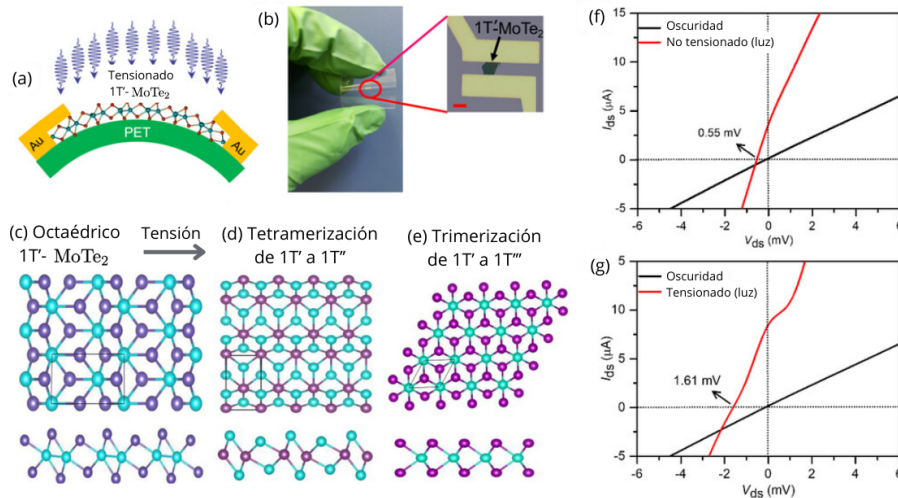


Figura 10: Representación (a) e imagen real (b) del dispositivo de MoTe_2 tensionado, junto con imagen detallada del dispositivo, barra de escala $5 \mu\text{m}$. (c, d y e) Vista superior (arriba) y vista lateral (abajo) de las estructuras octaédricas de MoTe_2 $1T'$ (c), $1T''$ (d) y $1T'''$ (e). Las esferas azules son átomos de Mo y las moradas de Te. (f y g) Características I-V en oscuridad y en iluminación del dispositivo sin (f) y con (g) tensión. Adaptadas de [34].

También se ha estudiado el BPVE en TMDCs pentagonales, como hicieron de forma teórica Gudelli y otros [35] para el PdSe₂ bicapa. En su trabajo, los autores obtuvieron valores teóricos para la corriente de desplazamiento de 126 $\mu\text{A V}^{-2}$ a 3.6 eV y 115 $\mu\text{A V}^{-2}$ a 2.6 eV y para la corriente balística -400 $\mu\text{A V}^{-2}$ y -580 $\mu\text{A V}^{-2}$ a una energía de 3.1 eV y 4.0 eV. Estos valores teóricos están muy por encima de los de otros materiales estudiados por su respuesta BPVE, como es el caso de los ferroeléctricos arquetípicos, como el PbTiO₃ y el BaTiO₃, que presentan conductividad de corriente de desplazamiento de 10 $\mu\text{A V}^{-2}$. También son valores superiores a los de otros TMDCs 2D del grupo IV, en torno a 100 $\mu\text{A V}^{-2}$. Aunque debemos tener en cuenta que, por tratarse de un material 2D, la absorción es limitada, del 10 % para bicapa. Sin embargo, aún haciendo esta consideración, la corriente de desplazamiento obtenida es comparable a la del BaTiO₃ masivo, lo que demuestra el potencial de estos materiales para la producción de células solares flexibles.

5. Estudio experimental del MoS₂ y el PdSe₂: resultados y análisis

A lo largo de este trabajo se realizó el estudio experimental de dos materiales bidimensionales con interés para aplicaciones fotovoltaicas: el disulfuro de molibdeno y el diseleniuro de paladio. A continuación, se exponen los resultados obtenidos, que incluyen características propias de los materiales 2D, como la dependencia de la estructura electrónica del MoS₂ con el número de capas, así como observaciones relevantes sobre las propiedades eléctricas del PdSe₂.

5.1. Estudio experimental del MoS₂: Excitones y confinamiento cuántico

El MoS₂ es uno de los TMDCs 2D por excelencia, ampliamente estudiado y de gran interés para aplicaciones fotovoltaicas por su gap en el rango del visible (1.9 eV en la monocapa), su alta absorción y su versatilidad en la fabricación de heteroestructuras. En este trabajo hemos caracterizado de forma experimental el efecto de la reducción del número de capas en la energía de las líneas de transición de los excitones en este TMDC bidimensional.

El MoS₂ presenta dos excitones A y B, el primero correspondiente a la transición con menor energía y con mayor intensidad (por ser más probable la transición) que el excitón B. Las energías de las líneas excitónicas pueden caracterizarse mediante reflectividad diferencial (R_D), midiendo la reflectividad del sustrato (R_s) y del copo (R_c), de modo que R_D se calcula como la diferencia de ambas, normalizada por la del copo. Esta reflectividad diferencial está relacionada con el coeficiente de absorción del material ($\alpha(\lambda)$) [36] según la siguiente expresión

$$\frac{R_c - R_s}{R_c} = \frac{4n_c}{n_s^2 - 1} \alpha(\lambda), \quad (6)$$

donde n_c y n_s son los índices de refracción del copo y del sustrato respectivamente. De esta expresión se deduce que un pico en el espectro de reflectividad diferencial se corresponde con un máximo de absorción y, por tanto, podemos identificar la energía a la que se producen estos picos con las energías de las líneas excitónicas de A y B en el MoS₂.

Realizamos estas medidas para distinto número de capas en el MoS₂: una capa (L1), dos capas (L2), tres capas (L3) y cuatro capas (L4). Los espectros de reflectividad diferencial obtenidos se presentan en la figura 11b y los valores experimentales para cada pico se recogen en el cuadro 1.

Excitón	L1		L2		L3		L4	
	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)
A	1,909	649,557	1,878	660,451	1,860	666,488	1,851	669,973
B	2,056	602,988	2,052	604,365	2,029	611,027	2,024	612,636

Cuadro 1: Valores experimentales de los picos de reflectividad diferencial correspondientes a los excitones de MoS₂ para distintos espesores de capa.

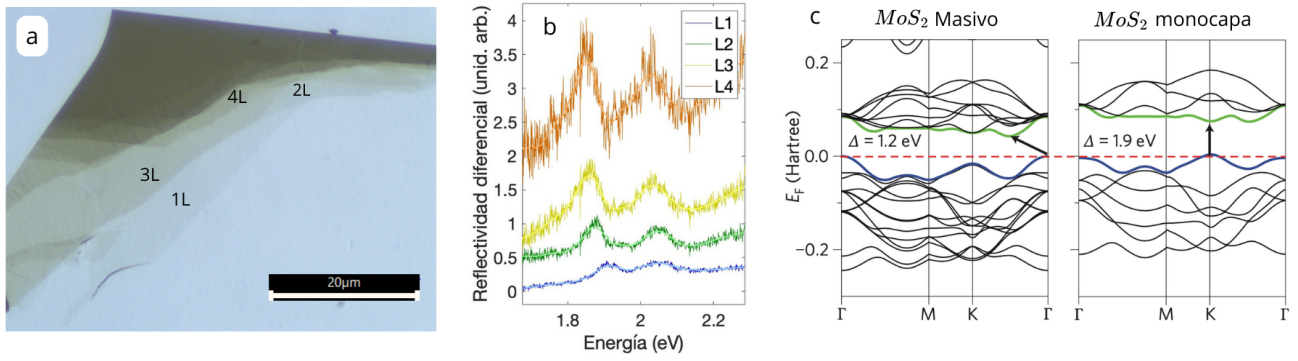


Figura 11: (a) Copo de MoS₂. (b) Espectro de reflectividad diferencial para distinto número de capas de MoS₂. Se incluye el espectro experimental y la línea suavizada. (c) Estructura de bandas del MoS₂ para distintos espesores. (c) Adaptado de [37].

Se observa un desplazamiento de la energía hacia el azul a medida que reducimos el número de capas, como cabía esperar según lo expuesto en la sección 2.3.1. Debido a la reducción del número de capas, la constante dieléctrica del material disminuye, al disminuir el apantallamiento, y esto provoca el aumento de la energía de las líneas excitónicas. También se observa un aumento en la intensidad de la reflectividad diferencial con el grosor, debido a que hay una mayor cantidad de material que absorbe.

Además, podemos analizar el efecto de la disminución de capas en la estructura de bandas electrónicas del MoS₂: al disminuir el número de capas, la interacción entre estas se debilita, lo que reduce la energía de los estados en el punto Γ , pues estos se deben a los orbitales p_z no enlazantes del S, que se ven fuertemente afectados por el ILC, a diferencia de los estados del punto K , que se debe a los orbitales d de los átomos de Mo [8].

De este modo, se evidencia experimentalmente el efecto del confinamiento cuántico en el MoS₂: al disminuir el número de capas, se observa un aumento de la energía de las líneas excitónicas, el gap aumenta y se produce una transición de gap indirecto a gap directo (fig. 11c).

5.2. Estudio experimental del PdSe₂: resultados y análisis

Motivados por el potencial del BPVE para superar el límite de Shockley–Queisser y generar energía limpia a partir de un único material homogéneo, hemos querido investigar un material que, por su falta de centrosimetría en capas pares, podría presentar este interesante efecto: el diseleniuro de paladio.

En esta sección, presentamos algunas medidas preliminares realizadas en un dispositivo basado en PdSe₂, que complementan las propiedades recogidas en la sección 3.1 a partir de la literatura. Este estudio experimental es una primera aproximación, ya que, como analizaremos más adelante, el dispositivo resultó estar formado por PdSe₂ masivo, no 2D. Aún así, consideramos que los resultados obtenidos pueden constituir una base valiosa para el estudio posterior del material en su forma bidimensional.

Fabricamos un dispositivo de PdSe₂, mediante exfoliación mecánica de un copo de diseleniuro de paladio a partir del material masivo con PMMA, un viscoelástico que permitirá la transferencia del copo. El copo seleccionado presentaba dos espesores distintos, distinguibles por la diferencia de color, aunque en ambos casos se trata de material masivo, identificado por medidas previas que relacionaban color y grosor.

Fabricamos el dispositivo transfiriendo el copo a unos electrodos de oro con un canal de 20 μm (fig. 12a) sobre un sustrato de silicio y realizamos distintas medidas de corriente que se presentan en la figura 12.

La curva I-V (fig. 12b) muestra comportamiento lineal, indicando contacto óhmico entre el PdSe₂ y los electrodos. Medimos la corriente para distintos voltajes de puerta con 0.1 V de polarización (fig. 12c) y observamos comportamiento ambipolar. Se produce un cambio significativo en la corriente al aplicar un voltaje de puerta relativamente pequeño (máximo de 30 V), lo cual se debe a que la densidad de portadores es baja y por tanto el material debe tener un gap no nulo pero pequeño, indicativo de

que el material es masivo. También se observa histéresis en la medida, que asociamos a la adsorción de moléculas como el agua que, al ser polar, se adsorbe y desorbe del PdSe₂ al variar el voltaje de puerta, dopando así el material. Para confirmar esta hipótesis, sería conveniente repetir la medida a un ritmo más lento, de modo que esperaríamos ver una disminución de la histéresis. De hecho, Chow y otros [20] reportaron la desaparición de histéresis en un FET de PdSe₂ tras un recocido (*annealing*) a 450 K y medidas en vacío, debido a que el proceso eliminaba las moléculas adsorbidas.

Por otro lado, medimos la corriente frente al tiempo (60 s) para una polarización de 0.1 V, primero en oscuridad y después iluminando con luz blanca en el intervalo de 20 s a 40 s (figs. 12 d y e respectivamente). En la figura 12d, observamos que en oscuridad la corriente sufre un aumento constante y muy pequeño, con una variación relativa máxima de 0.2735 %. Este aumento en la conductividad se asocia de nuevo a la **adsorción de moléculas** presentes en el aire como el agua. Algunos autores [22, 38], sin embargo, sugieren que este incremento en la conductividad podría deberse a la quimisorción de moléculas como el oxígeno, estados trampa en la interfaz entre el PdSe₂ y el sustrato de SiO₂ o defectos en el propio PdSe₂. Por otra parte, en la figura 12e, se observa que al iluminar el material en el intervalo de 20 s a 40 s, la corriente aumenta, es decir, se genera fotocorriente (fotorrespuesta positiva). Esta respuesta puede explicarse por medio del **efecto fotobolométrico**. Al iluminar el material con luz, este se calienta, lo cual suaviza la distribución de Fermi-Dirac, provocando un cambio en la resistividad, de modo que al aplicar un voltaje de polarización e iluminar se genera un cambio en la corriente [39]. Además, el cambio medido en la corriente al iluminar es muy pequeño (variación relativa 0.11 %), lo cual refuerza la idea de que se debe al efecto bolométrico, pues se trata de un efecto muy débil.

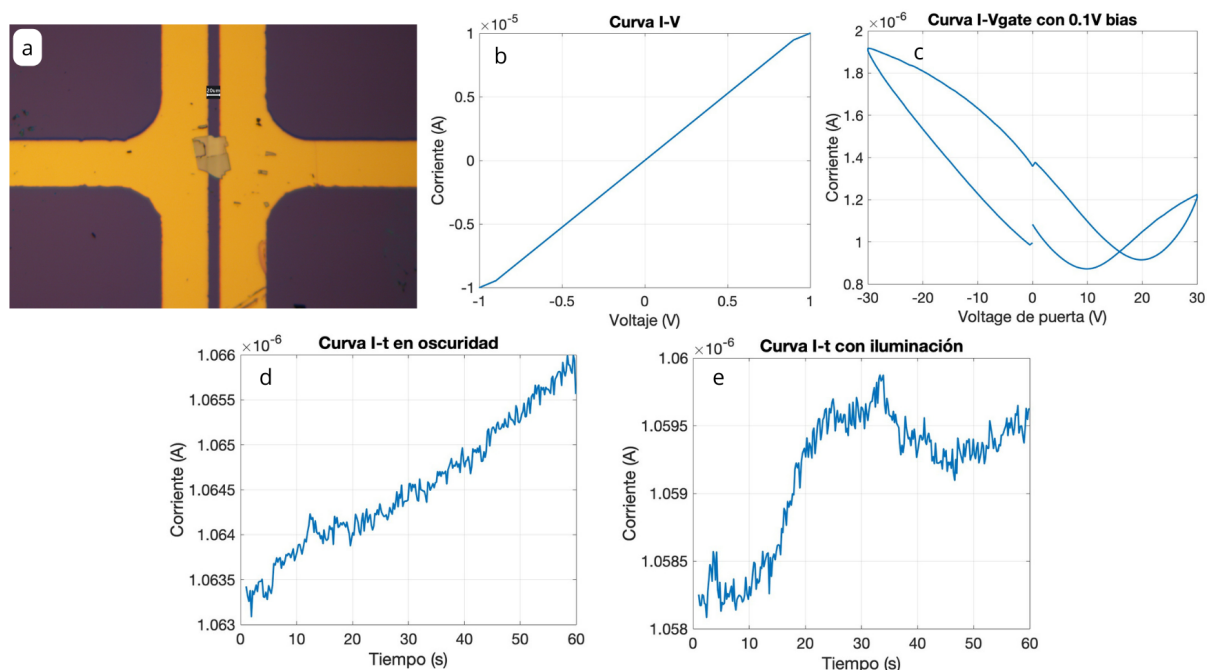


Figura 12: (a) Dispositivo de PdSe₂ antes del corte. (b) Curva IV. (c) Curva corriente frente al voltaje de puerta con 0.1 V de polarización. Curva de corriente frente al tiempo con 0.1 V de polarización en oscuridad (d) e iluminación (e).

Después, cortamos el copo con láser verde de 532 nm, de modo que queda en contacto con los electrodos solo la zona más fina del copo, y repetimos las medidas para el nuevo dispositivo (fig. 13a).

Los resultados obtenidos para la curva I-V y la curva I-t (figs. 13 b y d) en oscuridad presentan la misma tendencia que el dispositivo antes del corte. Observamos, sin embargo, un aumento de la corriente en un orden de magnitud. Asociamos este cambio al efecto del vacío, pues la muestra se guardó en un contenedor de vacío que pudo mejorar el contacto entre el PdSe₂ y los electrodos de oro, al eliminar posibles burbujas de aire e impurezas que pudieran haber quedado atrapadas en la interfaz durante la transferencia del copo.

En cuanto a la curva de corriente frente a voltaje de puerta (fig. 13c), observamos la misma tendencia, aunque notamos un desplazamiento del valor del voltaje de puerta para el cual se produce el cambio de conducción tipo p a tipo n. En este dispositivo, dicha transición sucede para un menor voltaje. El PdSe₂ prístino es tipo n [40] de modo que cuanto menor sea la cantidad de moléculas adheridas, antes se volverá tipo n, como efectivamente sucede en el dispositivo después del corte. Por tanto, argumentamos que este desplazamiento se debe a una menor cantidad de moléculas adheridas después del vacío. No obstante, esta idea debería ser confirmada con más medidas, en vacío y tras distintos tiempos de exposición al aire ambiente. Cabe señalar, que esta ambipolaridad permite controlar el tipo de conducción mediante un voltaje de puerta, lo cual puede ser interesante para el uso de este material en circuitos lógicos [41].

Por último, destacamos el drástico cambio de la medida de corriente frente a tiempo bajo iluminación (fig. 13e): se observa una fotorrespuesta negativa, es decir, disminuye la conductividad al iluminar el material. Este comportamiento se puede explicar de nuevo mediante el efecto fotobolométrico. El signo de la corriente generada por efecto fotobolométrico depende tanto del cambio de la conductividad con la temperatura como del voltaje aplicado. En ambas medidas se aplica el mismo voltaje de polarización de 0.1 V, sin embargo, es posible que la respuesta del material no sea la misma. Como hemos analizado en la curva de corriente frente a voltaje de puerta (fig. 13c), el voltaje para el cual se produce el cambio de tipo-p a tipo-n se desplaza. Este mismo efecto ha podido darse en este caso, haciendo que para un mismo voltaje, la fotocorriente generada presente signos opuestos. Para confirmar esta hipótesis sería necesario repetir las medidas para distintos valores del voltaje, de modo que esperaríamos observar un cambio en la intensidad de la fotorrespuesta y una probable transición de signo positivo a negativo al variar el voltaje.

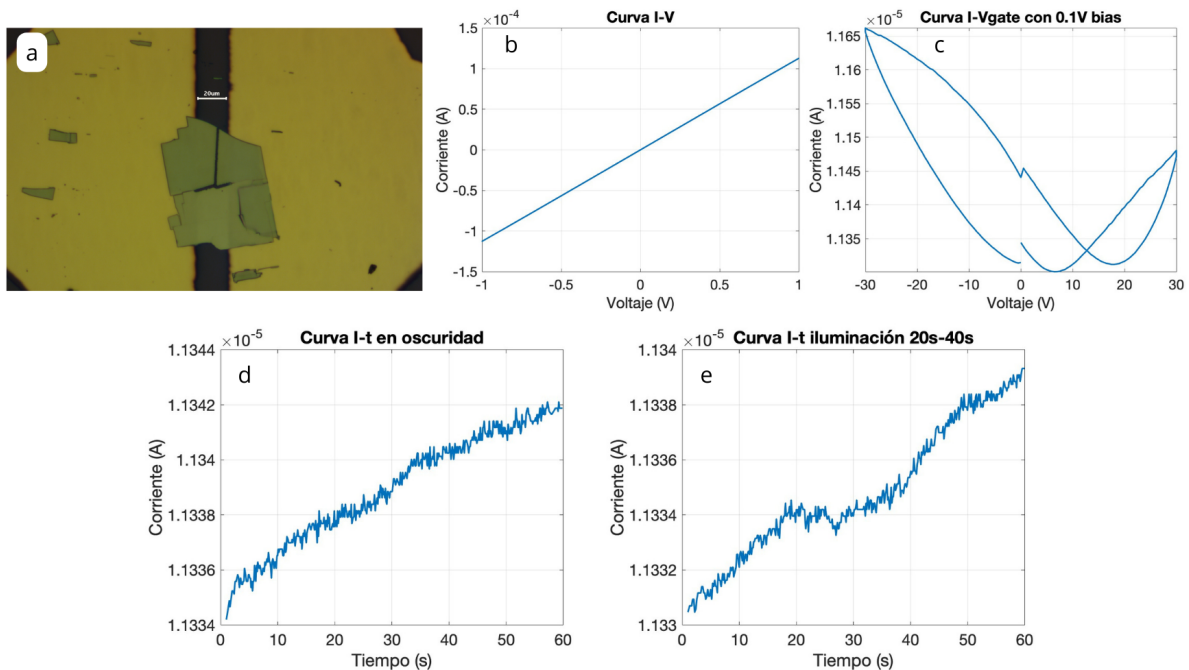


Figura 13: (a) Dispositivo de PdSe₂ después del corte. (b) Curva IV. (c) Curva corriente frente al voltaje de puerta con 0.1 V de polarización. Curva de corriente frente al tiempo con 0.1 V de polarización en oscuridad (d) e iluminación (e).

Concluimos que el PdSe₂ presenta propiedades interesantes como ambipolaridad y fotorrespuesta debida probablemente al efecto fotobolométrico. Sin embargo, señalamos que es necesario confirmar los resultados obtenidos con nuevas medidas. Por ejemplo, convendría repetir las medidas de corriente en el dispositivo justo después de vacío y pasado un tiempo, para confirmar efectivamente que la diferencia entre el dispositivo 1 y 2 se debe al vacío y no a ningún otro cambio generado al cortar. También sería conveniente realizar medidas de corriente frente al tiempo en iluminación para distintos valores del voltaje de puerta para confirmar que la fotocorriente se debe al efecto fotobolométrico, así como utilizar

fuentes de luz más controladas como láseres con potencia ajustable, para poder estudiar adecuadamente el efecto de la luz en la temperatura y fotorrespuesta del material. Finalmente, notamos que sería interesante realizar medidas de IV con iluminación en un dispositivo de PdSe₂ bidimensional (idealmente de 4 capas) para conocer si se produce el efecto fotovoltaico de volumen y estudiar su magnitud y características.

6. Conclusiones

Los TMDCs reúnen propiedades que los hacen ideales para el vertiginoso desarrollo de la electrónica y la optoelectrónica, como su gap ajustable, flexibilidad, transparencia y estabilidad. En particular, han demostrado una enorme utilidad para aplicaciones fotovoltaicas. Estos materiales permiten fabricar uniones flexibles y duraderas en las que se produzca el efecto fotovoltaico. Esto permitiría fabricar células solares para producción de energía, aunque actualmente la dificultad de fabricar dispositivos a gran escala sigue limitando la incorporación de esta tecnología. Sin embargo, sí resultan apropiados para el desarrollo de dispositivos portátiles, flexibles y transparentes, donde los materiales convencionales como el silicio presentan ciertas limitaciones.

En especial, hemos destacado el potencial de los TMDCs que carecen de centrosimetría, como es el caso de los TMDCs pentagonales, pues en ellos puede producirse el efecto fotovoltaico de volumen. Este fascinante fenómeno permitiría la producción de energía con un único material (lo que simplificaría la fabricación de dispositivos) y con eficiencias superiores que no están restringidas por el límite de Shockley–Queisser. Todo ello convierte a estos materiales en una vía de estudio extremadamente interesante, tanto porque el fenómeno aún no se comprende en su totalidad, como porque puede permitir fabricar dispositivos con eficiencias superiores. Es por tanto de suma importancia estudiar los materiales con ruptura de simetría, pues presentan fenómenos físicos únicos que contribuirán a expandir los límites de nuestro conocimiento y permitirán acercarnos al objetivo de generación de energía limpia.

En conclusión, los materiales TMDCs bidimensionales, y en particular los de estructura pentagonal, presentan un extraordinario potencial para su uso en aplicaciones fotovoltaicas, así como para fabricar dispositivos electrónicos y optoelectrónicos portátiles, ligeros y flexibles, capaces de generar energía a partir de fenómenos fotovoltaicos (el convencional y el BPVE). Por todo ello, consideramos que los TMDCs bidimensionales serán decisivos en el desarrollo de la industria fotovoltaica y por tanto es fundamental continuar con la investigación en este campo, haciendo especial énfasis en aquellos materiales con baja simetría que puedan dar lugar a fenómenos físicos inusitados.

Referencias

- [1] Green, M. A., Dunlop, E. D., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefert, G., & Hao, X. (2024). Solar cell efficiency tables (Version 63). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 32(1), 3–13.
- [2] Shockley, W., & Queisser, H. J. (2018). Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells. In *Renewable energy* (pp. 35–54). Routledge.
- [3] Rühle, S. (2016). Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar energy*, 130, 139–147.
- [4] Lee, Y. H. (2024). Beyond the Shockley-Queisser limit: Exploring new frontiers in solar energy harvest. *Science*, 383(6686), eado4308.
- [5] Aftab, S., Iqbal, M. Z., Haider, Z., Iqbal, M. W., Nazir, G., & Shehzad, M. A. (2022). Bulk photovoltaic effect in 2D materials for solar-power harvesting. *Advanced Optical Materials*, 10(23), 2201288.
- [6] Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L. J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4), 263–275.
- [7] Eda, G., Fujita, T., Yamaguchi, H., Voiry, D., Chen, M. W. & Chhowalla, M. (2012). Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂. *ACS Nano* 6, 7311–7317.
- [8] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699–712.
- [9] Sun, Y., Wang, D., & Shuai, Z. (2016). Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer transition metal dichalcogenides: a theoretical prediction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(38), 21866–21870.
- [10] Zheng, W., Jiang, Y., Hu, X., Li, H., Zeng, Z., Wang, X., & Pan, A. (2018). Light emission properties of 2D transition metal dichalcogenides: fundamentals and applications. *Advanced Optical Materials*, 6(21), 1800420.
- [11] Huang, L., Krasnok, A., Alú, A., Yu, Y., Neshev, D., & Miroshnichenko, A. E. (2022). Enhanced light–matter interaction in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Reports on Progress in Physics*, 85(4), 046401.
- [12] Ross, J. S., Wu, S., Yu, H., Ghimire, N. J., Jones, A. M., Aivazian, G., ... & Xu, X. (2013). Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature Communications*, 4(1), 1474.
- [13] Varshni, Y. P. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1), 149–154.
- [14] Aivazian, G., Gong, Z., Jones, A. M., Chu, R. L., Yan, J., Mandrus, D. G., ... & Xu, X. (2015). Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂. *Nature Physics*, 11(2), 148–152.
- [15] Srivastava, A., Sidler, M., Allain, A. V., Lembke, D. S., Kis, A., & Imamoglu, A. (2015). Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe₂. *Nature Physics*, 11(2), 141–147.
- [16] Shen, Y., & Wang, Q. (2022). Pentagon-based 2D materials: Classification, properties and applications. *Physics Reports*, 964, 1–42.

- [17] Zhang, S., Zhou, J., Wang, Q., Chen, X., Kawazoe, Y., & Jena, P. (2015). Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8), 2372-2377.
- [18] Oyedele, A. D., Yang, S., Liang, L., Puzos, A. A., Wang, K., Zhang, J., ... & Xiao, K. (2017). PdSe₂: pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics. *Journal of the American Chemical Society*, 139(40), 14090-14097.
- [19] Wang, Y., Pang, J., Cheng, Q., Han, L., Li, Y., Meng, X., ... & Cuniberti, G. (2021). Applications of 2D-layered palladium diselenide and its van der Waals heterostructures in electronics and optoelectronics. *Nano-Micro Letters*, 13(1), 143.
- [20] Chow, W. L., Yu, P., Liu, F., Hong, J., Wang, X., Zeng, Q., ... & Liu, Z. (2017). High mobility 2D palladium diselenide field-effect transistors with tunable ambipolar characteristics. *Advanced Materials*, 29(21), 1602969.
- [21] Yu, J., Kuang, X., Li, J., Zhong, J., Zeng, C., Cao, L., ... & Liu, Y. (2021). Giant nonlinear optical activity in two-dimensional palladium diselenide. *Nature Communications*, 12(1), 1083.
- [22] Di Bartolomeo, A., Pelella, A., Liu, X., Miao, F., Passacantando, M., Giubileo, F., ... & Liang, S. J. (2019). Pressure-tunable ambipolar conduction and hysteresis in thin palladium diselenide field effect transistors. *Advanced Functional Materials*, 29(29), 1902483.
- [23] Zhou, Z., Lv, J., Tan, C., Yang, L., & Wang, Z. (2024). Emerging frontiers of 2D transition metal dichalcogenides in photovoltaics solar cell. *Advanced Functional Materials*, 34(29), 2316175.
- [24] Frisenda, R., Molina-Mendoza, A. J., Mueller, T., Castellanos-Gomez, A., & Van Der Zant, H. S. (2018). Atomically thin p-n junctions based on two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 47(9), 3339-3358.
- [25] Lee, C. H., Lee, G. H., Van Der Zande, A. M., Chen, W., Li, Y., Han, M., ... & Kim, P. (2014). Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces. *Nature Nanotechnology*, 9(9), 676-681.
- [26] Duan, X., Wang, C., Shaw, J. C., Cheng, R., Chen, Y., Li, H., ... & Duan, X. (2014). Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions. *Nature Nanotechnology*, 9(12), 1024-1030.
- [27] Xu, Z. Q., Zhang, Y., Wang, Z., Shen, Y., Huang, W., Xia, X., ... & Bao, Q. (2016). Atomically thin lateral p-n junction photodetector with large effective detection area. *2D Materials*, 3(4), 041001.
- [28] Li, H. M., Lee, D., Qu, D., Liu, X., Ryu, J., Seabaugh, A., & Yoo, W. J. (2015). Ultimate thin vertical p-n junction composed of two-dimensional layered molybdenum disulfide. *Nature Communications*, 6(1), 6564.
- [29] Min, M., Sakri, S., Saenz, G. A., & Kaul, A. B. (2021). Photophysical dynamics in semiconducting graphene quantum dots integrated with 2D MoS₂ for optical enhancement in the near UV. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(4), 5379-5389.
- [30] Sturman, B. I. (2020). Ballistic and shift currents in the bulk photovoltaic effect theory. *Physics-Uspekhi*, 63(4), 407.
- [31] Aftab, S., Iqbal, M. Z., Haider, Z., Iqbal, M. W., Nazir, G., & Shehzad, M. A. (2022). Bulk photovoltaic effect in 2D materials for solar-power harvesting. *Advanced Optical Materials*, 10(23), 2201288.
- [32] Spanier, J. E., Fridkin, V. M., Rappe, A. M., Akbashev, A. R., Polemi, A., Qi, Y., ... & Johnson, C. L. (2016). Power conversion efficiency exceeding the Shockley-Queisser limit in a ferroelectric insulator. *Nature Photonics*, 10(9), 611-616.

- [33] Dai, Z., & Rappe, A. M. (2023). Recent progress in the theory of bulk photovoltaic effect. *Chemical Physics Reviews*, 4(1).
- [34] Aftab, S., Iqbal, M. Z., Iqbal, M. W., & Shehzad, M. A. (2023). Strain-Enhanced Photovoltaic Effect in MoTe₂. *Laser & Photonics Reviews*, 17(2), 2200429.
- [35] Gudelli, V. K., & Guo, G. Y. (2021). Large bulk photovoltaic effect and second-harmonic generation in few-layer pentagonal semiconductors PdS₂ and PdSe₂. *New Journal of Physics*, 23(9), 093028.
- [36] Dhakal, K. P., Duong, D. L., Lee, J., Nam, H., Kim, M., Kan, M., ... & Kim, J. (2014). Confocal absorption spectral imaging of MoS₂: optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS₂. *Nanoscale*, 6(21), 13028-13035.
- [37] Kuc, A., Zibouche, N., & Heine, T. (2011). Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 83(24), 245213.
- [38] Illarionov, Y. Y., Rzepa, G., Waltl, M., Knobloch, T., Grill, A., Furchi, M. M., ... & Grasser, T. (2016). The role of charge trapping in MoS₂/SiO₂ and MoS₂/hBN field-effect transistors. *2D Materials*, 3(3), 035004.
- [39] Buscema, M., Island, J. O., Groenendijk, D. J., Blanter, S. I., Steele, G. A., van der Zant, H. S., & Castellanos-Gomez, A. (2015). Photocurrent generation with two-dimensional van der Waals semiconductors. *Chemical Society Reviews*, 44(11), 3691-3718.
- [40] Hoffman, A. N., Gu, Y., Liang, L., Fowlkes, J. D., Xiao, K., & Rack, P. D. (2019). Exploring the air stability of PdSe₂ via electrical transport measurements and defect calculations. *npj 2D Materials and Applications*, 3(1), 50.
- [41] Zhao, Y., Yu, P., Zhang, G., Sun, M., Chi, D., Hippalgaonkar, K., ... & Wu, J. (2020). Low-symmetry PdSe₂ for high performance thermoelectric applications. *Advanced Functional Materials*, 30(52), 2004896