

Síntesis de ácido carmínico metilado: Estudio teórico por DFT y estudio de sus propiedades ópticas para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos Synthesis of methylated carmine acid: Theoretical study by DFT and study of its optical properties for its potential application in optoelectronic devices

S. Grande-Sánchez^a , R. A. Vázquez-García^a , José. M. Sausedo-Solorio^a , J. R. Villagómez-Ibarra^a ,
A. Espinosa-Roa^b , O. J. Hernández-Ortiz^a 

^a Área Académica de Ingeniería y Arquitectura, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Parque de Innovación e Investigación Tecnológica (PIIT), Apodaca, N. L., México.

Resumen

El descubrimiento del efecto fotoeléctrico, ha motivado a científicos al desarrollo de nuevas teorías en estudios de materiales semiconductores con propiedades ópticas específicas para aplicaciones en dispositivos solares base perovskita. Los colorantes orgánicos se consideran un área de interés al ser materiales naturales que presentan buenas propiedades de absorción de la luz, estabilidad térmica y propiedades de fluorescencia. La molécula de ácido carmínico metilado (ACM), representa una alternativa viable para la capa de portadores de electrones o huecos en un dispositivo solar base perovskita. Se ha puesto especial interés en el estudio de las propiedades de un compuesto derivado de la molécula de ácido carmínico (AC), que fue logrado a través de una metilación del AC obtenido de *Dactylopius coccus*. El compuesto fue caracterizado químicamente mediante espectroscopía de FTIR, el estudio de las propiedades ópticas se realizó a través de UVvis en solución y película. Para obtener los valores de los orbitales frontera de ACM (HOMO, LUMO) se obtienen los potenciales de oxidación y reducción en el inicio, esto se define como el potencial en el que inicia la inyección de huecos o electrones al orbital HOMO y LUMO. Los resultados muestran un incremento de las propiedades de absorción y emisión en comparación con AC. El cálculo del bandgap teórico, experimental de 3.58 eV y 3.07 eV respectivamente muestra un decremento para ACM y se encuentra dentro del rango reportado para semiconductores orgánicos. Los estudios teóricos mediante DFT indican que el material tiene un alto potencial para ser empleado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Palabras Clave:

Metilación, Ácido carmínico, *Dactylopius coccus*, Propiedades ópticas.

Abstract

The discovery of the photoelectric effect has motivated scientists to develop new theories in semiconductor materials studies with specific optical properties for applications in perovskite-based solar devices. Organic colorants are considered an area of interest as natural materials that have good light absorption properties, thermal stability and fluorescence properties. The methylated carminic acid molecule (MCA) represents a viable alternative for the layer of carriers or holes in a perovskite solar base device. Special interest has been placed in the study of the properties of a compound derived from the carminic acid (CA) molecule, which was achieved through a methylation of CA obtained from *Dactylopius coccus*. The compound was chemically characterized by FTIR spectroscopy, optical properties were studied through UVvis and fluorescence in solution and film. In order to obtain the values of the border orbitals in MCA (HOMO, LUMO) the oxidation and reduction potentials at the beginning are obtained, this is defined as the potential at which the injection of holes or electrons to the orbital HOMO and LUMO begins. The results show an increase in absorption and emission properties compared to CA. The theoretical, experimental bandgap calculation of 3.58 eV and 3.0 eV respectively shows a decrease for MCA and is within the range reported for organic semiconductors. Theoretical studies using DFT indicate that the material has a high potential to be used in the manufacture of optoelectronic devices.

Keywords:

Methylation, Carminic acid, *Dactylopius coccus*, Optical properties.

1. Introducción

En la reducción de las reservas de combustibles fósiles, existe la necesidad de contar con fuentes alternas de energía renovables,

limpias y rentables. La energía solar fotovoltaica es la que más se investiga y explota para generar energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. Actualmente en el área fotovoltaica las investigaciones están enfocadas a la mejora de la eficiencia de

*Autor para la correspondencia: simon_grande@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: simon_grande@uaeh.edu.mx (Simón Grande-Sánchez), rosavg@uaeh.edu.mx (Rosa Ángeles Vázquez-García), sausedo@uaeh.edu.mx (José Manuel Sausedo-Solorio), jrvi@uaeh.edu.mx (José Roberto Villagómez-Ibarra), arian.espinosa@cqa.edu.mx (Arián Espinosa-Roa), javier_hernandez@uaeh.edu.mx (Oscar Javier Hernández-Ortiz).

conversión energética y en la búsqueda de disminuir los costos de materiales en los dispositivos solares, una alternativa factible es el uso de las nanotecnologías en celdas solares de estructuras orgánicas como semiconductores, adaptadas a celdas solares base perovskita, con una capa de transporte de huecos obtenida de AC (Munir *et al.*, 2015), (Mejía *et al.*, 2021), (Bartholazzi *et al.*, 2020), (Brandsruda *et al.*, 2019). En años recientes trabajos publicados siguen la línea para producir celdas solares base perovskita más delgadas con propiedades de absorción que puedan competir con las celdas de silicio que son las más asequibles en el mercado (Idígoras *et al.*, 2018), (Ker *et al.*, 2009), (Sun *et al.*, 2015), (Kazim *et al.*, 2014). La literatura nos muestra continuar en la búsqueda de teorías y de nuevos materiales semiconductores orgánicos Figura 1, para mejorar las propiedades de absorción y disminuir los costos de fabricación de los dispositivos (Wang *et al.*, 2016), (Park *et al.*, 2015). Los dispositivos fotovoltaicos base perovskita acoplados con estructuras orgánicas mejoradas es un campo de investigación muy activo, que promete alta eficiencia de conversión energética (Granäs *et al.*, 2016), (Berhe *et al.*, 2016), (Leguy *et al.*, 2015), (Sutton *et al.*, 2016). En la última década (2010-2020) se ha conseguido pasar de un 3.8% de eficiencia (primera celda de perovskita reportada) en el año 2009 hasta un 22.7% de eficiencia (Ramadan *et al.*, 2017), (Chang *et al.*, 2016), (Giordano *et al.*, 2016). Como una mejora de la absorción usando materiales orgánicos modificados, con el fin de abaratar los costos de los materiales y que el dispositivo fotovoltaico pueda competir con otros dispositivos en el mercado, se ha considerado el acoplamiento de nanoestructuras de capas de transporte de electrones y huecos modificando un dispositivo solar base perovskita, las nanoestructuras son moléculas de AC como semiconductores (Todinova *et al.*, 2015), (Contreras *et al.*, 2018), (Contreras *et al.*, 2016), (Li *et al.*, 2017).

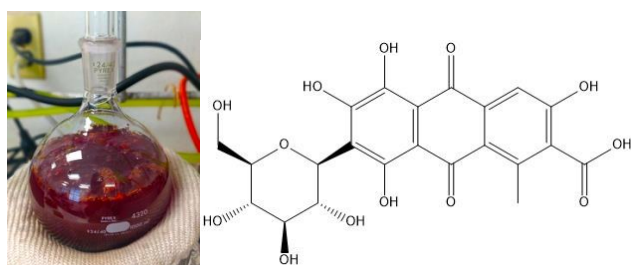


Figura 1: Estructura molecular del AC ($C_{22}H_{20}O_{13}$).

En el presente trabajo se realiza la metilación de AC para obtener material que permita mejorar la absorción y la eficiencia de conversión energética, que hasta ahora no se ha reportado en la literatura de dispositivos fotovoltaicos base perovskita. La mejora de la absorción del dispositivo acoplado de una capa de transporte de huecos de una molécula orgánica se ha demostrado experimentalmente, con simulación de cálculos teóricos para AC y ACM Figura 2. El nuevo material semiconductor ACM se ha empleado para investigar sus propiedades de absorción obteniendo resultados favorables, se ha dispuesto de un material más barato para el diseño de dispositivos fotovoltaicos base perovskita. Por otro lado, la metilación para la modificación estructural de compuestos orgánicos, permite la preparación de otros materiales semiconductores de forma que se obtengan materiales que funcionen como capas de transporte de electrones ETL o huecos HTL (Gabrielli *et al.*, 2018). La elucidación estructural del material semiconductor ACM, se realizó mediante espectroscopía de FTIR, sus propiedades ópticas fueron determinadas a través de UVvis y Fluorescencia. En la sección 2

describimos la metodología utilizada en ACM, el desarrollo y simulación de cálculos teóricos de moléculas químicas con propiedades optoelectrónicas. Se muestran los de los valores orbitales fronterizos ACM (HOMO, LUMO). En la sección 3 se presentan los resultados obtenidos de la metilación y la simulación de cálculos teóricos para moléculas. Los resultados experimentales en la metilación de materiales orgánicos su importancia y como pueden usarse de manera práctica dentro del campo de celdas solares. En la sección 4 resumimos y concluimos con el trabajo de investigación.

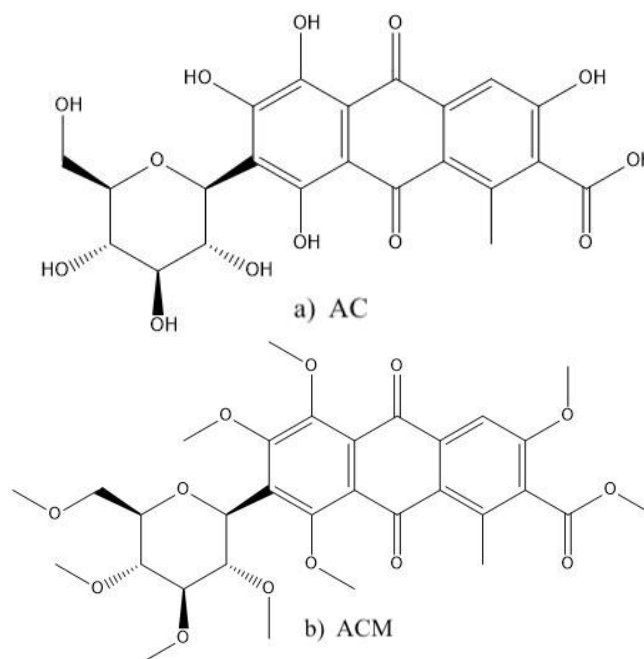


Figura 2: a) Estructura molecular AC y b) ACM.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Grana cochinilla se compra en un invernadero, etanol EtOH, alúmina (óxido de aluminio) Al_2O_3 , ciclohexano C_6H_{12} , sulfato de dimetilo $C_2H_6O_4S$, hidróxido de sodio NaOH, parrilla de calentamiento, equipo de rotavapor, equipo espectrofotómetro de radiación ultravioleta visible (UVvis) y el equipo de espectroscopía de resonancia magnética nuclear RMN 1H .

2.2. Metodología

A partir de la grana cochinilla *Dactylopius coccus* obtenida de un invernadero, se realizó i) La extracción en estado sólido por maceración del ácido carmínico AC. Se colocaron 150 g de grana cochinilla en 450 ml de etanol, se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C} - 70\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 h. ii) El disolvente fue removido mediante una destilación a vacío empleando un equipo de rotavapor, el compuesto obtenido se secó y caracterizo estructuralmente mediante las técnicas de espectroscopía FTIR y de resonancia magnética nuclear RMN 1H .

La metilación de AC se realizó de acuerdo con la siguiente metodología de síntesis: i) Se pone a secar 1 g de alúmina a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas y se almacena en un desecador. ii) En un

matraz balón de 100 mL se agrega a la mezcla 8 ml de ciclohexano, 230 mg de AC, 1 gr de alúmina y 0.5 ml de sulfato de dimetilo, la mezcla de reacción se deja en calentamiento a 70°C – 80 °C durante 24 h. iii) Al término de la reacción la alúmina con el producto metilado soportado, se filtra y se lava con etanol para la recuperación de ACM. iv) Se estudian las propiedades ópticas de ACM. El compuesto se seca y se caracteriza mediante técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN ¹H.

2.3. Diseño molecular y cálculos teóricos

En la parte experimental se incorporan cálculos teóricos usando el programa Gaussian 09 soportado por la interfaz Gauss View 5.1, las geometrías de las moléculas de AC y ACM se optimizaron utilizando el funcional de intercambio-correlación tipo B3LYP que se describe con frecuencia como uno de los métodos más usados dentro del marco de la teoría funcional de densidad (DFT) para moléculas orgánicas, en combinación con la base apropiada para obtener cada una de las estructuras óptimas moleculares, en cuanto a las propiedades del espectro (FTIR) y cada una de las características mecánicas y térmicas dependen del potencial de ionización (IP) y la afinidad de electrones (EA) que se han calculado de la estructura mínima de la molécula (Munir *et al.*, 2015), (Afolabi *et al.*, 2021), (Ansir *et al.*, 2020). Las energías de excitación vertical se calcularon utilizando la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD DFT). B3LYP/TD SCF fue empleado para simular espectros de absorción electrónica y diagramas de orbitales moleculares (Gabrielli *et al.*, 2018), (Hawash *et al.*, 2017).

2.4. Caracterización

Para la caracterización óptica los espectros de absorción ultravioleta (UV-vis) se registraron utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Lambda XLS. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer LS55. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear RMN ¹H se registraron en un espectrómetro Agilent VARIAN NMR400® con agua deuterada D₂O como disolvente con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Para obtener los valores de los orbitales frontera, se obtuvieron los potenciales de oxidación y reducción onsets (Afolabi *et al.*, 2021), (Hawash *et al.*, 2017). Esto se define como el potencial en el cual inicia la inyección de huecos o electrones del orbital HOMO y LUMO, respectivamente.

$$HOMO = -e(E_{onset(ox)} + 4.4) = -6.9 \text{ eV} \quad (1)$$

$$LUMO = -e(E_{onset(red)} + 4.4) = -3.83 \text{ eV} \quad (2)$$

$$E_{gapE} = -(HOMO - LUMO) = 3.07 \text{ eV} \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis

Se llevó a cabo la síntesis de la muestra ACM mediante la adición de grupos metilo. Resultado de la metilación de AC se obtuvo un compuesto rojo intenso con punto de fusión de 115 °C.

En la Figura 3, se muestra el espectro de RMN teórico de ACM en donde se observan las señales en la región de 3.92 a 3.40 ppm

que corresponden a los diferentes grupos metilo presentes en la estructura de ACM en forma de segmentos metoxilo. El espectro teórico fue comparado con el espectro experimental de RMN ¹H de ACM que se llevó a cabo empleando oxido de deuterio D₂O, Figura 4, las señales que se observan en la región que va de 4.00 a 1.00 ppm se asignan a los protones de los grupos de metoxilo. Debido a que la molécula de AC solo tiene un grupo metilo que se observa a 1.0 ppm, se deduce que se llevo a cabo la metilación por la presencia de las señales simples que de acuerdo al estudio teórico corresponden a los metilos adicionados para la formación de la molécula ACM.

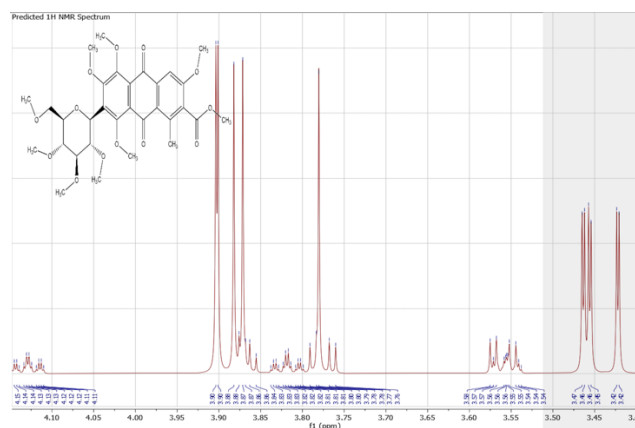


Figura 3: Espectro teórico RMN ¹H de ACM.

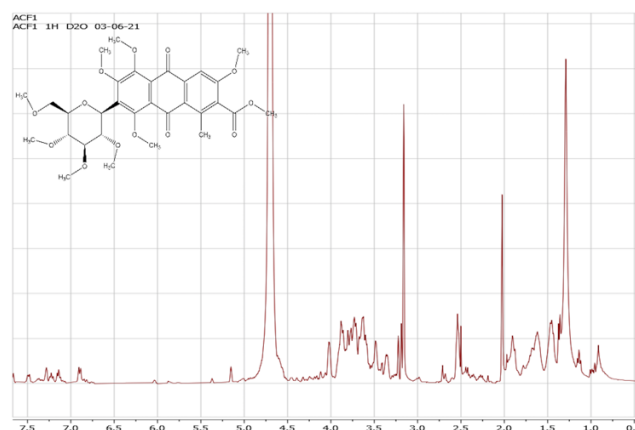


Figura 4: Espectro experimental RMN ¹H de ACM.

En el espectro FTIR Figura 5, se observa un claro decremento en la intensidad de la banda correspondiente a los enlaces hidroxilos (O-H) presentes en la molécula AC que se encuentran a 3307 cm⁻¹ ν(O-H). Estos enlaces se rompen durante la reacción para dar lugar a la formación de enlaces de tipo éter (C-O) en el compuesto funcionalizado, los cuales se observan a 1050 cm⁻¹ ν(C-O). Se puede observar un incremento en las vibraciones de los enlaces (C-H) de segmentos alifáticos en el compuesto funcionalizado, los cuales se observan a 2842 cm⁻¹ y 2917 cm⁻¹ ν(C-H) de grupos alifáticos, la vibración a 1742 cm⁻¹ corresponden al grupo carboxilo de la función ácido en al AC ν(C=O), para el producto ACM se observa una banda ancha y con un incremento en la intensidad debida a la formación del enlace de tipo éter, finalmente las vibraciones longitudinales debidas a los enlaces del segmento de quinona se observan a 1622 cm⁻¹.

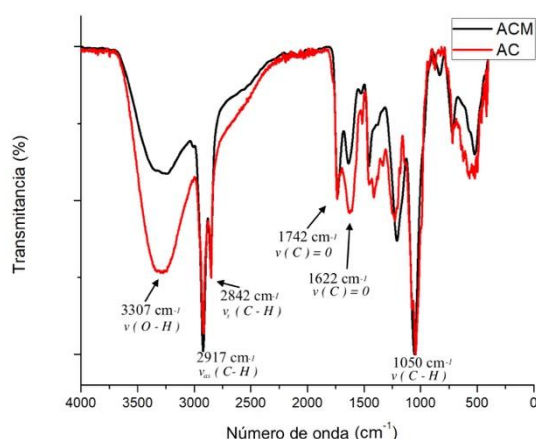


Figura 5: FTIR de AC y ACM.

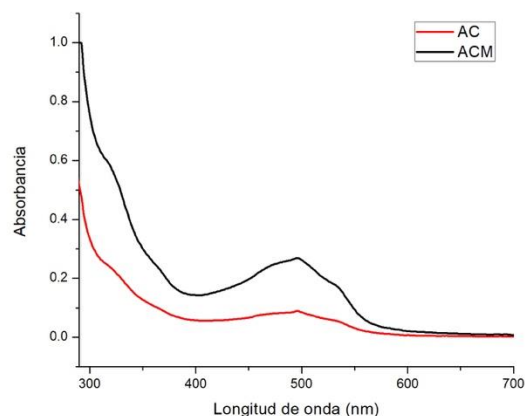


Figura 7: Espectros UVvis de AC (línea roja) y ACM (línea negra) respectivamente.

3.2. Estudio DFT

El diseño molecular de AC y ACM Figura 6, muestra las geometrías optimizadas calculadas por la simulación de DFT, para visualizar la planaridad molecular del sistema conjugado principal. Los niveles de energía HOMO (-5.96 eV) y LUMO (-2.38 eV) para la molécula ACM se calcularon utilizando B3LYP/6-31G (d, p), así como las representaciones de los orbitales HOMO y LUMO para conocer la distribución de la densidad de electrones, que se muestra en la Figura 6. En el caso de la densidad electrónica para los niveles de HOMO, los datos indican que HOMO y LUMO se distribuyen a lo largo de la columna principal.

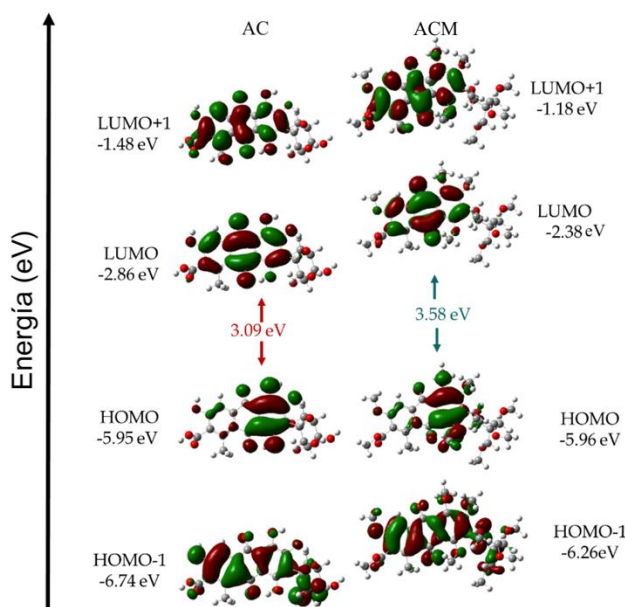


Figura 6: Valores orbitales (HOMO, LUMO) de AC y ACM.

Los espectros de absorción UVvis Figura 7, presentan una banda entre 400 a 600 nm con valor máximo de absorción que ocurre en 495 nm. En el espectro de absorción obtenido para la molécula ACM y los huecos de banda óptica obtenidos fueron de 3.58 eV teórico y 3.07 eV experimental, se calculó a partir de ACM experimental. Mientras el valor de la banda energética óptica teórica se obtuvo a partir de HOMO y LUMO obtenidos de los métodos teóricos.

4. Conclusiones

La molécula orgánica ACM tiene mayor absorción que su antecesor AC. El estudio de las propiedades ópticas, indican que este material presenta alta absorción en la región del espectro electromagnético que va de 400 a 610 nm, región que abarca la radiación solar. El valor de la banda óptica de ACM obtenido fue de 3.07 eV muestra su comportamiento como semiconductor orgánico. Los orbitales frontera HOMO (-5.96 eV) y LUMO (-2.38 eV) obtenidos teóricamente indican que ACM es un candidato adecuado para su uso como un material donador de electrones en dispositivos solares orgánicos.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo económico por medio de la beca No. 364827. Doctorado en Ciencias en Ingeniería, con Énfasis en Análisis y Modelación de Sistemas del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Referencias

- Afolabi, S. O., Semire, B., Idowu, M. A., (2021). Electronic and optical properties tuning of phenoxazine-based $D-A_2-\pi-A_1$ organic dyes for dyesensitized solar cells. DFT/TDDFT investigations. *Appl. Heliyon*. 7, 6827.
- Ansir, R., Shah, S. M., Ullah, N., Hussain, M. N., (2020). Performance of pyro-catechol violet and carminic acid sensitized ZnO/CdS nanostructured photoactive materials for dye sensitized solar cell. *Solid State Electronics*. 172, 107886.
- Bartholazzi, G., Pacheco, R., Menezes, A., Pinheiro, W. A., Cruz, L. R., (2020). Influence of substrate temperature on the chemical, microstructural and optical properties of spray deposited $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. *Journal of Materials Research and Technology*. 9, 3411-3417.
- Berhe, T. A., Su, W.-N., Chen, C.-H., Pan, C.-J., Cheng, J.-H., Chen, H.-M., Tsai, M.-C., Chen, L.-Y., Dubale, A. A., Hwang, B.-J., (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy Environ. Sci*. 9, 323-356.
- Brandsrud, M.A., Seima, E., Lukacs, R., Kohlera, A., Marstein, E.S., Olsena, E., Blümelb, R., (2019). Exact ray theory for the calculation of the optical generation rate in optically thin solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 105, 25-138.
- Chang, X., Li, W., Zhu, L., Liu, H., Geng, H., Xiang, S., Liu, J., Chen, H., (2016). Carbon-Based CsPbBr_3 Perovskite Solar Cells: All-Ambient Processes and High Thermal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8, 33649-33655.

- Contreras, L., Aranda, C., Valles, M., Ngo, T. T., Ramos, S., Gallardo, J. J., Navas, J., Gorrero, A., Mora, I., Idígoras, J., Anta, J. A., (2018). Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the performance and Stability of the Device. *The Journal of Physical Chemistry C*. 122, 5341-5348.
- Contreras, L., Idígoras, J., Todinova, A., Salado, M., Kazim, S., Ahmad, S., Anta, J., (2016). A. Specific cation interactions as the cause of slow dynamics and hysteresis in dye and perovskite solar cells: a small-perturbation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 31033-31042.
- Gabrielli, L., Origgì, D., Zampella, G., Bertini, L., Bonetti, S., Vaccaro, G., Meinardi, F., Simonutti, R., Cipolla, L., (2018). Towards hydrophobic carminic acid derivatives and their incorporation in polyacrylates. *The Royal Society*. 5, 1-11.
- Giordano, F., Abate, A., Correa, J. P., Saliba, M., Matsui, T., Im, S. H., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. H., A. Hagfeldt and M. Graetzel. (2016). Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications*. 7, 10379.
- Granäs, O., Vinichenko, D., Kaxiras, E., (2016). Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling. *Scientific Reports*. 6, 36108.
- Hawash, Z., Ono, L. O., Qi, Y., (2017). Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces*. 5, 1700623.
- Idígoras, J., Aparicio, F. J., Contreras, L., Ramos, S., Alcaide, M., Sánchez, J. R., Borrás, A., Barranco, A., Anta, J. A., (2018). Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10, 11587-11594.
- Kazim, S., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., Ahmad, S., (2014). Perovskites light harvester: A game changer in photovoltaics. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53, 2812-2824.
- Krc, J., Zeman, M., Luxemburg, S.L., (2009). M. Topic. Modulated photonic-crystal structures as broadband back reflectors in thin-film solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 153501, 94.
- Leguy, A. M. A., Campoy-Quiles, Y. Hu, M., Alonso, M. I., Weber, O. J., Azar-hoosh, P., Van Scilfgaarde, M., Weller, M. T., Bein, T., Nelson, J., Docampo, P., Barnes, P. R. F., (2015). Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films. Single Crystals, and Solar Cells, *Chem. Mater.* 27, 3397-3407.
- Li, C., Han, C., Zhang, Y., Zang, Z., Wang, M., Tang, X., Du, J., (2017). Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 172, 341-346.
- Mejía, F. G., Hernández, O. J., Muñoz, F. M., Martínez, A. I., Vázquez, R. A., Vera, E. E., Ortega, J. G., Veloz, M. A., Rueda, E., Alemán, K., (2021). Mechanochemical synthesis, linear and nonlinear optical properties of a new oligophenyleneimine with indole terminal moiety for optoelectronic application. *J Mater Sci: Mater Electron*. 1, 1-13. DOI: 10.1007/s10854-021-05344-4.
- Munir, S., Shah, S. M., Hussain, H., Siddiq, M., (2015). Adsorption of porphyrin and carminic acid on TiO₂ nanoparticles: A photoactive nano-hybrid material for hybrid bulk heterojunction solar cells. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. 153, 397-404.
- Park, N. G., (2015). Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today*. 18, 65-72.
- Ramadan, A. J., Rochford, L. A., Fearn, S., Snaith, H. J., (2017). Processing Solvent Dependent Electronic and Structural Properties of Cesium Lead Triiodide Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 4172-4175.
- Sun, X., Asadpour, R., Nie, W., Mohite, A. D., Alam, M. A., (2015). A Physics-Based Analytical Model for Perovskite Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 5, 1389-1394.
- Sutton, R. J., Epero, G. E., Miranda, L., Parrot, E. S., Kamino, B. A., Patel, J. B., Hrantner, M. T., Johnston, M. B., Haghighirad, A. A., Moore, D. T., Snaith, H. J., (2016). Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 6, 1502458.
- Todinova, A., Idígoras, J., Salado, M., Kazim, S., Anta, J. A., (2015). Universal Features of Electron Dynamics in Solar Cells with TiO₂ Contact: From Dye Solar Cells to Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 3923-3939.
- Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K., Uddin, A., (2016). Stability of perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 147, 255-275.