

Bidang: Teknik kimia mineral

Topik : Teknik dan analisis kimia mineral

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI KESTERIT SEBAGAI ALTERNATIF BAHAN BAKU INDUSTRI SEL SURYA LAPISAN TIPIS

Anies Mutiari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Balai Besar Standardisasi dan Pelayanan Jasa Industri Bahan dan Barang Teknik  
anies.mutiari@gmail.com<sup>1</sup>

### ABSTRAK

Cadmium Galium Indium Selenide (CIGS) telah digunakan sebagai bahan absorber pada solar sel lapisan tipis secara komersial dengan efisiensi sekitar 19%. Namun, CIGS masih mempunyai kelemahan karena mengandung Galium dan Indium yang langka sehingga mahal harganya, serta mengandung Cadmium dan Selenida yang beracun. Oleh karena itu, dibutuhkan penelitian terhadap kesterit sebagai alternatif lapisan absorber pada industri sel surya lapisan tipis. Kesterit merupakan mineral dengan lambang  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). Mineral tersebut mengandung unsur-unsur yang berlimpah di Indonesia, harganya murah serta tidak beracun. Sebagai absorber, kesterit mempunyai kemiripan isoelektrik terhadap CIGS. CZTS terdiri dari tembaga, seng, timah dan belerang. Sintesis pembuatan lapisan kesterit sebagai lapisan absorber telah dilakukan pada penelitian ini dengan metode molecular-based solutions menggunakan prekursor 0,57 M  $\text{CuCl}_2$ ; 0,39 M  $\text{ZnCl}_2$ ; 0,53 M  $\text{SnCl}_2$  dan 1,85 M thiourea dengan pelarut dimethylsulfoxide (DMSO). Hasil analisa mikrostruktur menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) menunjukkan tebal lapisan CZTS yang terbentuk adalah 900 nm dengan ukuran kristal yang besar, namun tidak rapat. Sementara itu, hasil karakterisasi kristal menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Raman spektroskopi menunjukkan tidak terbentuknya fase sekunder pada proses kristalisasi lapisan CZTS. Hal ini ditunjukkan dengan puncak difraksi XRD teramati pada (112), (220/224) dan (116/312) yang semuanya merupakan fase kristal CZTS.

**Kata kunci:** Kesterit, sintesis, karakterisasi, lapisan tipis, sel surya.

### ABSTRACT

Cadmium Gallium Indium Selenide (CIGS) has been used as absorber material in commercial thin layer solar cells with an efficiency of about 19%. However, CIGS is still inadequate because it contains Gallium and Indium, which are rare and expensive, and Cadmium and Selenium, which are toxic. Therefore, research is needed on kesterite as an alternative absorber layer in the thin layer solar cell industry. Kesterite is a mineral with the symbol  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). These minerals contain elements abundant in Indonesia and cheap and non-toxic. As an absorber, kesterite has an isoelectric similarity to CIGS. CZTS consists of copper, zinc, lead, and sulfur. The synthesis of the kesterite film has been conducted in this study using the molecular-based solutions method. It used a precursor of 0.57 M  $\text{CuCl}_2$ ; 0.39 M  $\text{ZnCl}_2$ ; 0.53 M  $\text{SnCl}_2$  and 1.85 M thiourea with dimethylsulfoxide (DMSO) solvent. The results of microstructural analysis using Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that the thickness of the CZTS layer formed was 900 nm with a large crystal size but not tight. Meanwhile, the results of crystal characterization using X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy showed that no secondary phase was formed in the crystallization process of the CZTS layer. The pattern is indicated by the XRD diffraction peaks observed at (112), (220/224), and (116/312), which are all CZTS crystalline phases.

**Keywords:** Kesterite, synthesis, characterization, thin films, solar cells.

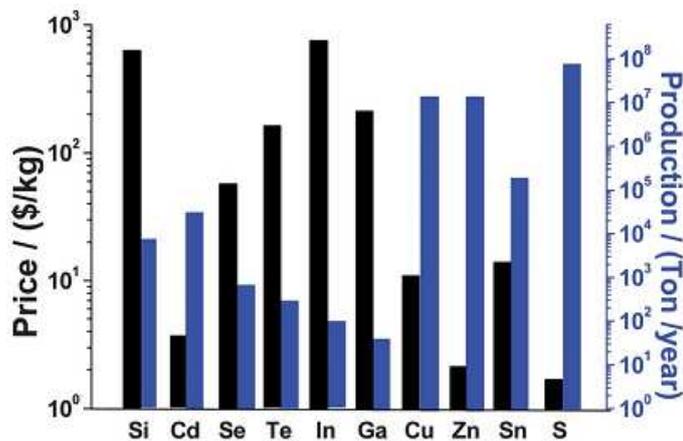
### PENDAHULUAN

Energi surya merupakan salah satu jenis energi terbarukan yang dikembangkan secara global. Indonesia yang diuntungkan secara geografis memiliki solar irradiance yang tinggi sepanjang tahun. Selain itu, sumber daya alam Indonesia sangat melimpah untuk dikembangkan sebagai bahan baku sel surya. Potensi tersebut menjadikan Indonesia mampu terlibat aktif dalam pengembangan sel surya dan berperan sebagai pusat penelitian dan pengembangan sel surya, produsen sel surya,

serta sebagai pasar untuk sel surya itu sendiri.

Dua jenis sel surya telah tersedia di pasaran. Jenis pertama adalah sel surya yang berbasis silikon. Sebagai generasi pertama sel surya, sel surya tersebut menghasilkan efisiensi yang cukup tinggi, yaitu 20-25% namun harganya masih mahal [1]. Jenis kedua adalah sel surya dengan teknologi thin film (lapisan tipis) yang harganya lebih murah namun efisiensinya masih rendah [2].

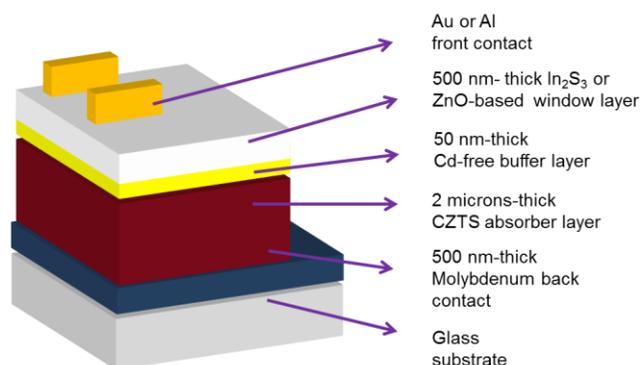
Sel surya lapisan tipis telah diproduksi dengan biaya produksi yang kompetitif dengan sel surya silikon, namun efisiensinya masih lebih rendah dibandingkan dengan wafer silikon sel surya. Teknologi sel surya lapisan tipis berkembang dari menggunakan silikon amorf (a-Si) dengan efisiensi laboratorium 12%, Cadmium Telluride (CdTe) dengan efisiensi 17% dan kelompok kalkopirit seperti  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  (CIGS) yang efisiensinya dapat mencapai 19,3% [1]. Selain efisiensi, masalah yang dihadapi teknologi sel surya lapisan tipis adalah penggunaan bahan yang beracun untuk jenis CdTe dan juga penggunaan material langka di alam seperti Galium, Indium, Selenium, dan Tellurium [3].



**Gambar 1.** Harga ( US\$ per kg) dan Produksi (ton per tahun) pada tahun 2012 material untuk pembuatan sel surya lapisan tipis [4]

Pembuatan sel surya menggunakan unsur-unsur yang melimpah di bumi telah dipelajari untuk menjamin produksi sel surya lapisan tipis secara berkelanjutan. Diantara material tersebut adalah  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  atau kesterit yang dikenal sebagai bahan yang paling menjanjikan karena sifat struktural, optik dan listriknya yang baik [5] [6]. Bahan tersebut mengandung unsur yang berlimpah di alam, yaitu Cu, Zn, Sn dan S seperti terlihat pada Gambar 1. Selain itu, elemen ini juga banyak ditemukan di Indonesia sehingga apabila dikembangkan lebih lanjut pengolahannya sebagai bahan baku sel surya maka nilai tambahnya dapat meningkat.

Untuk dapat bersaing dengan sel surya generasi pertama, CZTS dibuat menggunakan proses berbasis non-vakum dengan metode *solution-processed*. Saat ini, sel surya berbasis CZTSSe menunjukkan efisiensi laboratorium tertinggi 12,6% [7] [8]. Efisiensi tersebut masih sangat jauh dibawah CIGS. Selain itu, hasil penelitian tersebut masih menggunakan Selenium di dalam proses pembuatan absorbernya meskipun dalam jumlah yang sedikit[9],[10]. Dalam penelitian ini, digunakan material murni CZTS tanpa kandungan selenium dengan metode berbasis prekursor karena relatif mudah untuk menghilangkan pengotor berupa pelarut organik berlebih melalui pori-pori antara partikel.



**Gambar 2.** Skema Sel Surya CZTS [3]

Secara umum, modul sel surya CZTS terdiri dari struktur yang kompleks seperti pada Gambar 2. Modul disusun pada substrat kaca yang dilapisi Molybdenum (Mo). Mo berperan sebagai electrical contact. Beberapa lapisan sebagai penyangga seperti In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnO dan front contact yang berbahan emas atau aluminium dibutuhkan untuk menghasilkan p-n junction yang lengkap pada modul. Beberapa proses deposisi lapisan untuk membuat struktur ini antara lain chemical bath deposition dan sputtering deposition [3].

Proses pembuatan CZTS masih memberikan kendala yaitu terdapat dua struktur kristalografi stannite dan kesterit [11]. Struktur yang diharapkan adalah kesterit, yang hanya dapat dibedakan dari susunan atom Cu dan Zn dalam tetragonal struktur [1] [11] [12]. Sel surya lapisan tipis CZTS juga menunjukkan efisiensi konversi daya 12,6% yang masih jauh di bawah efisiensi prediksi teoritis untuk sel surya berbasis CZTS, yaitu 32,2% [11]. Pengembangan metode deposisi lapisan CZTS harus dilakukan untuk meningkatkan efisiensinya [12].

Sebagai solusi dari permasalahan tersebut, maka pada penelitian ini difokuskan pada pengembangan CZTS (tanpa Se) karena memberikan kristal tunggal kesterit tanpa gangguan kristal jenis lain. CZTS juga diprediksi akan memberikan efisiensi yang lebih tinggi dengan metode deposisi yang lebih baik. Metode *doctor blading* mempunyai keterbatasan dalam hal pelekatan lapisan yang dihasilkan [2]. Untuk mengantisipasi hal tersebut digunakan metode *spin coating* karena alatnya lebih fleksibel dalam membuat lapisan tipis.

Permasalahan yang dihadapi pada pengembangan sel surya lapisan tipis selain dapat memberikan harga yang kompetitif adalah efisiensi yang masih rendah, keterbatasan bahan baku dan penggunaan bahan baku yang beracun. Penelitian ini menawarkan solusi terhadap permasalahan tersebut. Pemilihan *solution based spin-coating process* karena proses tersebut merupakan proses non-vakum sehingga biaya lebih rendah dibandingkan proses vakum yang membutuhkan energi tinggi. Proses spin-coating merupakan solusi untuk meningkatkan efisiensi mengingat beberapa proses deposisi lapisan yang telah dilakukan sebelumnya masih belum optimal. *Spin-coating* juga mempunyai kelebihan dalam hal fleksibilitas pengaturan ketebalan lapisan tipis yang dihasilkan. Keluaran produk yang dihasilkan juga lebih banyak. Prekursor yang dibutuhkan seperti Cu<sub>2</sub>S, Zn, Sn dan S tersedia secara komersial sehingga permasalahan ketersediaan material yang melimpah serta aman untuk lingkungan juga dapat terpecahkan [5].

## METODE PENELITIAN

Metode yang digunakan dalam penelitian ini dibagi menjadi beberapa tahap antara lain :

### 1. Sintesis CZTS

Lapisan CZTS dipersiapkan dari larutan prekursor yang mempunyai komposisi 100 mL dimethylsulfoxide (DMSO) sebagai pelarut, 7 gram CuCl<sub>2</sub> 0,57 M, 5 gram ZnCl<sub>2</sub> 0,39 M, 10 gram SnCl<sub>2</sub> 0,53 M dan 14 gram thiourea 1,85 M [13][14]. Seluruh bahan kimia yang digunakan dibeli dari Sigma-Aldrich dan digunakan tanpa perlakuan apapun.

### 2. Deposisi lapisan CZTS

Larutan CZTS yang telah disiapkan kemudian dideposisikan menggunakan alat spin-coating merk Osilla, UK. Deposisi dilakukan pada substrat Mo dengan kecepatan 1500 rpm selama 30 detik. Lapisan yang diperoleh kemudian dipanaskan pada hot-plate dengan suhu 300 C. Proses tersebut diulangi sebanyak Sembilan kali untuk memperoleh tebal yang diinginkan. Selanjutnya, pembentukan Kristal CZTS dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu 620 C di furnace tertutup dengan tekanan 1 atm selama 2 jam.

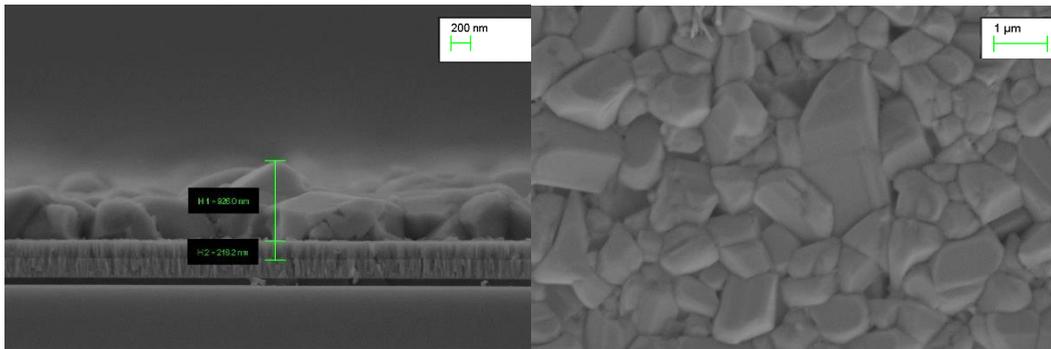
### 3. Karakterisasi lapisan CZTS

Karakterisasi mikrostruktur dan morfologi dilakukan menggunakan SEM (Carl Zeiss, Jerman) dan karakterisasi kristalinitas dilakukan menggunakan XRD (*Thermo Fischer, Swiss*). Karakterisasi menggunakan Raman mikroskop (Witec Alpha 300) juga dilakukan untuk memetakan kristalinitas dari lapisan CZTS.

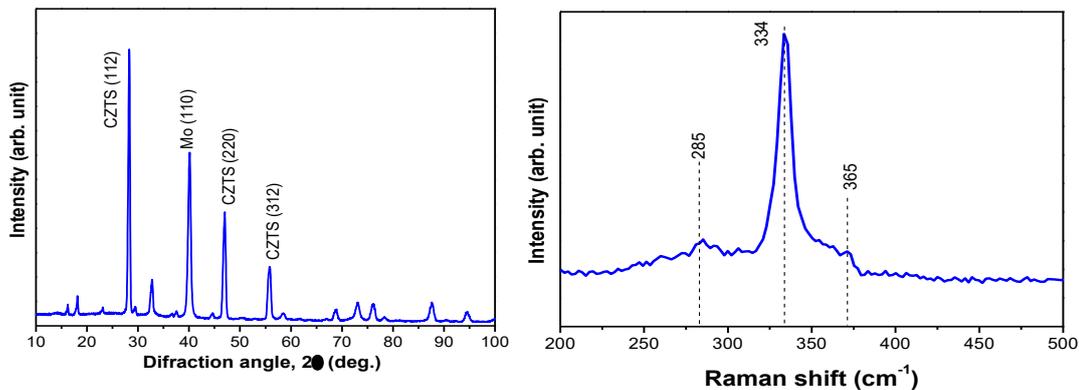
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Hasil

Dari Gambar 3 terlihat, penampakan mikrostruktur lapisan CZTS yang dihasilkan dari proses kristalisasi. Dari gambar tampak melintang terlihat struktur kristal dengan tebal 900 nm. Bentuk kristal yang dihasilkan termasuk besar, namun tidak rapat. Hal tersebut juga terlihat dari hasil analisa mikrostruktural dari permukaan lapisan. Terlihat bentuk kristal yang kecil-kecil, meskipun bentuknya sempurna sebagai kristal CZTS.



**Gambar 3.** Hasil karakterisasi mikrostruktur tampak melintang dengan perbesaran 20.000x (kiri) dan tampak permukaan dengan perbesaran 15.000x (kanan).



**Gambar 4.** Hasil Karakterisasi menggunakan XRD (kiri) dan Raman spektroskopi (kanan).

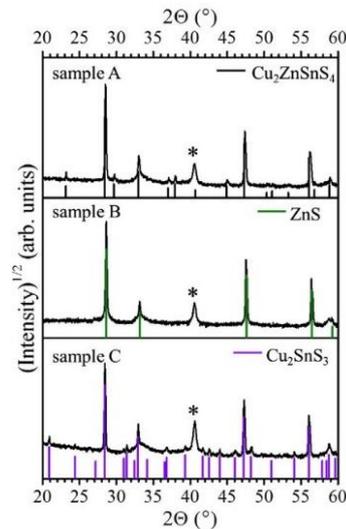
Dari Gambar 4 terlihat hasil karakterisasi menggunakan XRD dan Raman spektroskopi. Hasil tersebut memberikan konfirmasi bahwa kristal yang dihasilkan adalah bentuk CZTS tetragonal dan tidak terlihat pengotor.

### Pembahasan

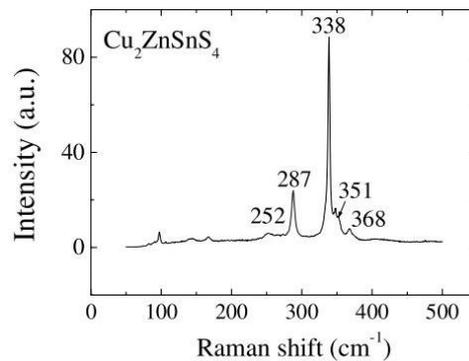
Mikrostruktur lapisan CZTS pada Gambar 3 mewakili fase kristal CZTS yang biasanya ditemukan pada lapisan CZTS dengan pelarut organik[15], namun kualitas kristal tersebut belum dapat digunakan sebagai lapisan absorber pada sel surya, dikarenakan ukuran dan tebalnya yang masih belum seragam dan relatif kecil[16]. Lapisan CZTS yang dapat digunakan sebagai lapisan absorber pada sel surya seharusnya mempunyai ketebalan diatas 1,2 mikron dan mempunyai butiran kristal yang lebih besar dan homogen. Hal ini dapat terjadi dari aspek pembakaran yang kurang lama atau suhunya yang kurang optimal. Optimalisasi proses pembakaran dapat dilakukan untuk memperoleh hasil tersebut.

Grafik XRD yang ditampilkan pada Gambar 4 bagian atas memperlihatkan analisis fase CZTS kristalin. Puncak-puncak yang terlihat menandakan fase tertragonal dengan tiga puncak utama untuk kristal kesterit, yaitu (112), (220/224) dan (116/312) (Crystallographic Open Database, COD, No. 96-432-8660) [17]. Hasil analisa tersebut sesuai dengan analisa XRD pada penelitian sebelumnya yang dilaporkan oleh Berg, dkk pada Gambar 5. Karakterisasi menggunakan XRD dapat digunakan untuk mengidentifikasi fase kristal secara kuantitatif. Kerugiannya adalah tidak dapat membedakan fase lain yang serupa, yang bisa saja merupakan fase sekunder yang merugikan unjuk kerja CZTS sebagai lapisan absorber [18], [19].

Analisa menggunakan Raman spektroskopi pada panjang gelombang 532 nm dilakukan untuk mengkonfirmasi pembentukan secondary phase yang tidak dapat diidentifikasi melalui XRD. Puncak yang terlihat dominan pada hasil penelitian ini adalah 314  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil tersebut menandakan bahwa tidak terbentuk fase sekunder pada lapisan CZTS yang dihasilkan. Berdasarkan literatur, beberapa fase sekunder akan muncul pada puncak SnS(123-210 $\text{cm}^{-1}$ ), Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> (318 $\text{cm}^{-1}$ ), Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (298 $\text{cm}^{-1}$ ), Cu<sub>2</sub>-xS (475 $\text{cm}^{-1}$ ) [21]–[24].



**Gambar 5.** Hasil Karakterisasi menggunakan XRD dari fase individu CZTS, ZnS dan CTS yang dilaporkan oleh Berg, dkk[20].



**Gambar 6.** Hasil Karakterisasi menggunakan Raman spektroskopi pada lapisan CZTS dengan metode *monograin powder*[25].

Sebagai perbandingan, dapat dilihat pada Gambar 6 hasil analisa Raman spektroskopi yang dilakukan pada penelitian sebelumnya. Puncak yang dominan terlihat pada 338  $\text{cm}^{-1}$ . Terdapat pergeseran puncak CZTS karena metode pembuatan lapisannya berbeda, namun hal tersebut dapat mengkonfirmasi bahwa tidak ada fase lain yang terbentuk selain CZTS[26],[27].

#### KESIMPULAN

Lapisan CZTS telah berhasil dibuat dengan menggunakan metode *molecular-based solutions* menggunakan larutan prekursor. Kebutuhan karakterisasi material absorber di industri sel surya dapat dilihat dari sisi mikrostruktural dan kristalografinya. Dari hasil karakterisasi yang dilakukan, kristal yang dihasilkan secara mikrostruktural belum memberikan hasil yang baik. Bentuk kristalnya masih terlihat kecil dan tidak seragam. Sementara itu, tebal yang dihasilkan juga masih belum mencukupi. Namun, hasil analisa fase kristalnya memberikan hasil yang baik. Tidak terdapat fase sekunder yang muncul. Oleh karena itu, peningkatan kualitas kristal lapisan CZTS dapat dilakukan dengan meningkatkan kualitas mikrostrukturnya. Hal tersebut dapat dilakukan dengan melakukan optimalisasi proses pembakaran lapisan CZTS.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Dr Rachmat Adhi Wibowo dan semua pihak di Austrian Institute of Technology yang telah memfasilitasi penelitian ini. Terimakasih kepada pimpinan dan rekan-rekan di BBSPJBBT yang telah mendukung kegiatan penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Nathan S. Lewis, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization "Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization." 2005.
- [2] S. Abermann, "Non-vacuum Processed Next Generation Thin Film Photovoltaics : Towards Marketable Efficiency and Production of CZTS Based Solar Cells," Sol. Energy, vol. 94, pp. 37–70, 2013.
- [3] M. Jiang and X. Yan, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Film Solar Cells : Present Status and Future Prospects," in Solar Cells - Research

and Application Perspectives, 2013, pp. 108–143.

- [4] Y. Zhao and C. Burda, "Development of Plasmonic Semiconductor Nanomaterial with Copper Chalcogenides for a Future with Sustainable Energy Materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5564–5576, 2012.
- [5] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. A. R. Barkhouse, and P. T. R. S. A, "Prospects and Performance Limitations for Cu–Zn–Sn–S–Se Photovoltaic Technology," *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. A 371, no. July, pp. 1–22, 2013.
- [6] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, "The Path Towards a High-performance solution-processed Kesterite Solar Cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1421–1436, 2011.
- [7] W. Wang et al., "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. n/a-n/a, May 2014.
- [8] C. M. Fella, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, "Technological Status of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Thin Film Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 276–277, Dec. 2013.
- [9] S. Schorr et al., Point defects, compositional fluctuations, and secondary phases in non-stoichiometric kesterites, *J. Phys. Energy*, vol. 2, no. 1, p. 012002, 2019.
- [10] J. Just, C. M. Sutter-Fella, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, and T. Unold, "Secondary phases and their influence on the composition of the kesterite phase in CZTS and CZTSe thin films," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 23, pp. 15988–15994, 2016.
- [11] A. Redinger et al., "Route Toward High-Efficiency Single-Phase Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells: Model Experiments and Literature Review," *IEEE J. Photovoltaics*, no. 1, pp. 1–7, 2011.
- [12] S. Siebentritt, "Why are Kesterite Solar Cells not 20% Efficient?," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 1–4, 2013.
- [13] H. Xin, J. K. Katahara, I. L. Braly, and H. W. Hillhouse, "8% Efficient Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells from redox equilibrated simple precursors in DMSO," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 1–5, 2014.
- [14] H. Xin and H. W. Hillhouse, "8.3% Efficient copper zinc tin sulfoselenide solar cells processed from environmentally benign solvent," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 441–443, 2013.
- [15] V. T. Tiong, Y. Zhang, J. Bell, and H. Wang, "Carbon concentration dependent grain growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 26, pp. 20178–20185, 2015.
- [16] J. J. Scragg, T. Kubart, J. T. Wätjen, T. Ericson, M. K. Linnarsson, and C. Platzer-Björkman, "Effects of back contact instability on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> devices and processes," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 3162–3171, 2013.
- [17] "Crystallography Open Database." [Online]. Available: <http://crystallography.net/cod/>. [Accessed: 16-Jul-2019].
- [18] J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, and T. Unold, "Determination of secondary phases in kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by x-ray absorption near edge structure analysis," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 26, p. 262105, 2011.
- [19] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki, and H. W. Schock, "In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2461–2464, 2009.
- [20] D. M. Berg et al., "Discrimination and detection limits of secondary phases in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> using X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 569, no. C, pp. 113–123, 2014.
- [21] D. Dumcenco and Y. S. Huang, "The vibrational properties study of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 3, pp. 419–425, 2013.
- [22] Z. Wei, M. J. Newman, W. C. Tsoi, and T. M. Watson, "Raman mapping analysis for removal of surface secondary phases of CZTS films using chemical etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 12, 2016.
- [23] Z. Wang, S. Elouatik, and G. P. Demopoulos, "Understanding the phase formation kinetics of nano-crystalline kesterite deposited on mesoscopic scaffolds: Via in situ multi-wavelength Raman-monitored annealing," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 42, pp. 29435–29446, 2016.
- [24] M. Valdés, M. F. Pascual-Winter, A. Bruchhausen, W. Schreiner, and M. Vázquez, "Cross-Section Analysis of the Composition of Sprayed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films by XPS, EDS, and Multi-Wavelength Raman Spectroscopy," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 215, no. 24, pp. 1–10, 2018.
- [25] M. Altosaar et al., "Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Sn<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> 4 solid solutions as absorber materials for solar cells," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 205, no. 1, pp. 167–170, 2008.
- [26] I. Klavina et al., "Study of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> monograin formation in molten KI starting from binary chalcogenides," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7399–7402, 2011.
- [27] M. Altosaar et al., "Monograin layer solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, no. 03, pp. 466–469, 2003.