

Substitution cationique dans $(\text{Ag,Cu})_2\text{ZnSnS}_4$: vers des absorbeurs à large bande interdite

Messaoud Tamin

¹Laboratoire de Dosage, d'Analyse et de
Caractérisation à Haute Résolution
(LDAC)
Université Ferhat Abbas Sétif-1
Sétif, Algérie
²Laboratoire Interdisciplinaire Carnot
de Bourgogne
Université de Bourgogne Europe
Dijon, France
taminmessaoud@gmail.com

Outman El Khouja

Laboratoire des Hétérostructures
Complexes et Matériaux
Multifonctionnels (HeCoMat)
Institut National de Physique des
Matériaux (INPM)
Magurele, Roumanie
<https://orcid.org/0000-0003-3471-0353>

Aurelian Catalin Galca

Laboratoire des Hétérostructures
Complexes et Matériaux
Multifonctionnels (HeCoMat)
&
Centre International de Formation et de
Recherche Avancées en Physique
Institut National de Physique des
Matériaux (INPM)
Magurele, Roumanie
<https://orcid.org/0000-0002-1914-4210>

Résumé— Les semi-conducteurs à large bande interdite sont essentiels pour les nouvelles générations de cellules photovoltaïques. Le CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est un candidat prometteur grâce à sa composition abondante et non toxique, mais ses performances sont limitées par des défauts structuraux. La substitution cationique est une approche prometteuse pour améliorer les propriétés des absorbeurs kesterite. Le remplacement partiel du Cu par l'Ag, dont le rayon ionique est plus élevé, permet de stabiliser la structure cristalline et de réduire la probabilité de formation de défauts antisites Cu/Zn dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, responsables de la formation d'états de queue de bande ('band tailing') et de la dégradation des propriétés optoélectroniques du matériau. Dans le cadre de cette étude, des couches minces de CZTS et d'ACZTS $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$ - ont été élaborées par 'spin-coating', suivies d'un traitement thermique sous soufre. Les analyses par diffraction de rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman montre une augmentation de la taille des cristallites et une amélioration de la cristallinité, sans formation de phases secondaires. Les observations morphologiques (MEB) montrent par ailleurs des surfaces plus homogènes et des grains plus larges pour l'ACZTS. L'analyse EDS confirme la substitution Ag/Cu et la bonne stœchiométrie des couches. Enfin, les mesures optiques montrent un élargissement de la bande interdite, qui passe d'environ 1,5 eV pour le CZTS à des valeurs plus élevées pour l'ACZTS. Ces résultats démontrent que la substitution Ag/Cu améliore les propriétés structurales, morphologiques et optiques, ce qui ouvre la voie au développement d'absorbeurs à large gap pour des applications photovoltaïques avancées.

Mots-clés— $(\text{Ag,Cu})_2\text{ZnSnS}_4$, couches minces, chimie en solution, large bande interdite, cellules solaires

I. INTRODUCTION

Le marché des cellules photovoltaïques est dominé à 90% par le silicium cristallin. Le rendement de conversion photovoltaïque (RCPV) de cette technologie est aujourd'hui proche de sa limite théorique, dite de Shockley - Queisser (SQ), qui est d'environ 29 % pour les cellules solaires à base de silicium [1]. En parallèle, les cellules solaires à couches minces offrent de nombreuses perspectives. Elles peuvent être utilisées comme des cellules supérieures dans les cellules tandem lorsqu'un semi-conducteur à large bande interdite est utilisé comme absorbeur.

Parmi les absorbeurs candidats, les composés chalcogénures quaternaires tels que $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe), offrent des propriétés optoélectroniques ajustables, une stabilité chimique et une compatibilité avec des éléments abondants et non toxiques [2]. Cependant, la bande interdite intrinsèque du CZTSSe (1.1-1.5 eV) reste non optimale pour

les applications nécessitant une bande interdite plus large. Afin de surmonter cette limitation, différentes stratégies d'alliage, notamment la substitution cationique, ont été développées pour ajuster les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux. [3].

Le sulfure de kesterite (CZTS), dont la bande interdite peut être modulée entre 1,5 et 2,0 eV par substitution partielle des cations, est ainsi un absorbeur prometteur pour les cellules tandem. Toutefois, ses performances photovoltaïques sont limitées par une tension en circuit ouvert (V_{oc}) inférieure aux valeurs théoriques attendues. Ce déficit est principalement lié aux fluctuations de potentiel induites par le désordre Cu-Zn [4]. En effet, l'énergie de formation faible des antisites Cu_{Zn} et Zn_{Cu} favorise la création de paires ($\text{Cu}_{Zn} + \text{Zn}_{Cu}$), responsables d'un désordre partiel sur les sites cationiques et de l'apparition d'états localisés dans la bande interdite. Ces phénomènes réduisent directement la V_{oc} et l'efficacité des dispositifs.

Pour pallier ces limitations, la substitution cationique de cuivre et de zinc par des éléments de rayon ionique plus élevé a été largement étudiée [4-6]. En particulier, le remplacement partiel du cuivre par l'argent a permis d'améliorer la qualité cristalline, de réduire la densité de défauts et d'augmenter la taille des grains [7-12]. Cette approche a permis d'améliorer de manière significative l'efficacité des cellules solaires à base de CZTSSe : après être restée bloquée à environ 12 % pendant plus d'une décennie [13-14]. L'efficacité a atteint un record de 13 % en 2021, puis a été portée à 14 % en 2023 selon le NREL chart [15-16]. Ces avancées, attribuées à un meilleur contrôle de la bande interdite et à l'optimisation des propriétés optoélectroniques, ouvrent la voie à l'application de ces stratégies au CZTS pur sulfure, un matériau à large bande interdite.

Dans cette étude, nous comparons les couches minces de CZTS à celles de l'alliage Ag-Cu, noté ACZTS $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$. L'objectif est d'évaluer l'impact de la substitution Ag/Cu sur les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques des films minces. Une analyse approfondie permettra de mieux comprendre l'influence de l'alliage sur la cristallinité, la réduction des défauts, l'évolution de la taille des grains et la modification de la bande interdite. L'objectif est de développer des absorbeurs à large bande interdite à base de chalcogénures, adaptés aux prochaines générations de cellules photovoltaïques avancées.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Élaboration des couches absorbantes CZTS à base de substitution Cu/Ag ; Caractérisation

Les couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) avec substitution partielle du cuivre (Cu) par l'argent (Ag) ont été synthétisées par solution chimique à partir de précurseurs cationiques et anioniques.

Les précurseurs utilisés étaient : l'acétate de cuivre (II) monohydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le chlorure d'étain (II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) et le nitrate d'argent (AgNO_3). Le solvant utilisé était le 2-méthoxyéthanol.

Les films ont été déposés par spin-coating (3000 tr/min, 30 s, cinq cycles avec séchage à 280 °C) sur des substrats en verre recouverts de SiO_2 et de Mo. Ils ont ensuite été recuits dans une boîte en graphite sous atmosphère Ar/S à 580 °C pendant 15 min (10 °C/min), en présence de soufre solide pour compenser les pertes, puis refroidis naturellement à température ambiante.

B. Caractérisation

La caractérisation structurale des couches minces de (Ag, Cu) $_2\text{ZnSnS}_4$ (ACZTS) a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) à partir d'un diffractomètre Anton Paar XRDynamic 500. Les mesures ont été effectuées avec un rayonnement Cu $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$), avec un pas d'analyse de 0,02° et un temps de mesure de 1 seconde par pas, dans une plage angulaire 2θ variant de 10 à 60°. La spectroscopie Raman (Horiba Jobin-Yvon) a été utilisée pour étudier la microstructure et détecter la présence de phases secondaires, en utilisant une longueur d'onde d'excitation : 633 nm. La morphologie de surface et la composition chimique ont été analysées par microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM) à l'aide d'un microscope Zeiss Gemini 500 équipé d'un détecteur EDS Bruker pour l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. Enfin, les propriétés optiques des films ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégrante permettant de mesurer la réflectance diffuse.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des films CZTS et ACZTS sont présentés sur la figure 1. Pour les deux échantillons, les pics de diffraction correspondent aux plans 100, 101, 110, 112, 200, 204 et 312, 116, caractéristiques de la structure tétragonale du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (ICDD # 01-084-8523). Le pic le plus intense, correspondant au plan (112), se situe à 28,46° pour le CZTS et à 28,18° pour l'ACZTS. Ce décalage vers les faibles angles indique une substitution partielle des ions cuivre (Cu^+ , 0,74 Å) par des ions argent (Ag^+ , 1,14 Å), plus grands, et traduit une expansion du réseau cristallin, conformément à la loi de Vegard [17]. Le pic de diffraction du molybdène est observé à $2\theta = 40,46^\circ$, tandis qu'aucune phase secondaire telle que ZnS , SnS , Ag_2S ou Cu_{2-x}S n'est détectée dans les limites de mesure, ce qui valide l'efficacité de la méthode de synthèse pour limiter les impuretés et ainsi les recombinaisons.

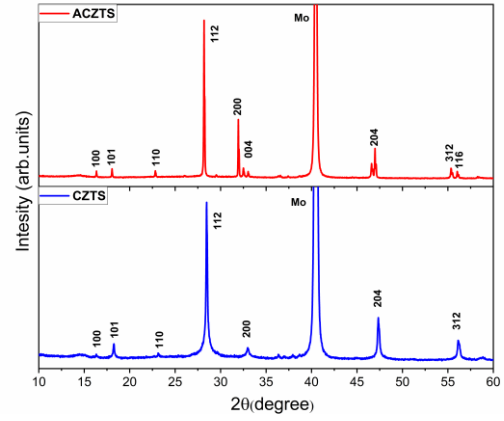


Fig. 1. Spectres DRX des couches absorbantes CZTS et ACZTS déposés sur Mo.

Les paramètres structuraux des films ont été calculés à partir des diffractogrammes, en utilisant la loi de Bragg (1).

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$

Pour une structure tétragonale, les paramètres de maille a et c ont été obtenus à partir de deux pics majeurs selon la relation (2) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

où hkl désigne les indices de Miller. Comme le montre le tableau X, la substitution Cu/Ag entraîne une expansion du paramètre a , qui passe de 5,42 Å dans le CZTS à 5,50 Å dans l'ACZTS, ce qui est en accord avec la différence de rayon ionique entre Cu^+ et Ag^+ .

La taille cristalline moyenne a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer (3), à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics dominants.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (3)$$

Pour le CZTS, la taille des cristallites varie entre 26 et 46 nm, ce qui indique une croissance cristalline relativement limitée. Pour l'ACZTS présente une augmentation significative, avec des tailles allant de 66 à 107 nm, soit plus du double par rapport au CZTS. Cette évolution indique une cristallinité plus élevée et un meilleur ordre structural. Ces résultats montrent que l'ajout d'argent a un impact significatif sur la structure cristalline et la forme des films ACZTS [18].

B. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des couches minces CZTS et ACZTS sont présentés sur la figure 2 (excitation à 633 nm). Le CZTS pur présente des pics caractéristiques de la phase kesterite, notamment à 337,3 cm^{-1} (mode A_1) et 366,4 cm^{-1} , ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature. Pour l'ACZTS, ces pics apparaissent respectivement à 336,7 cm^{-1} (A_1) et 367,3 cm^{-1} , ce qui confirme la présence de la phase kesterite [19].

Le léger décalage du mode A_1 vers les basses fréquences dans l'ACZTS peut être attribué à la substitution du Cu^+ par le Ag^+ , qui possède un rayon ionique plus grand. Cette substitution modifie l'environnement vibratoire des liaisons Cu-S, en particulier par un allongement de la liaison Ag-S et

une masse effective plus élevée, ce qui conduit à une diminution de la fréquence vibrationnelle. Ces observations confirment l'incorporation de l'argent dans le réseau kesterite sans apparition de phases secondaires détectables.

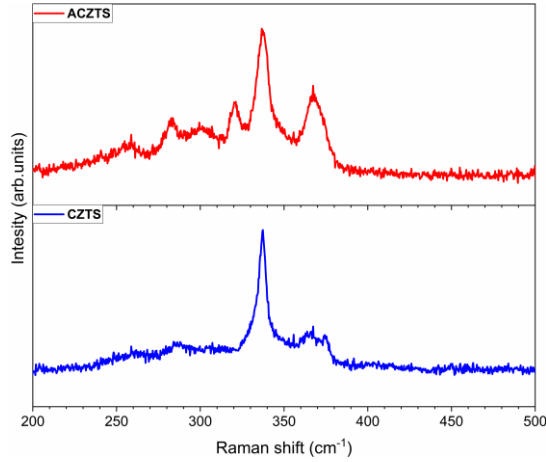


Fig. 2. Spectres Raman des couches absorbantes CZTS et ACZTS déposés sur Mo.

C. Microscopie électronique à balayage MEB

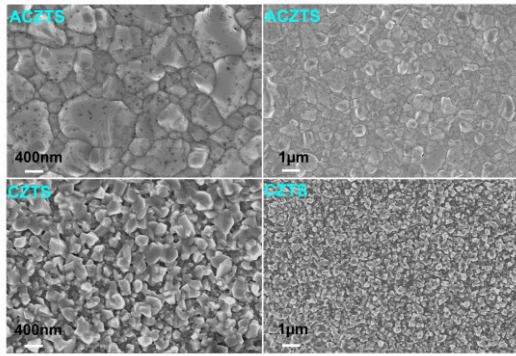


Fig. 3. Images de microscopie électronique à balayage MEB du CZTS et ACZTS.

L'incorporation de l'argent (Ag) influence visiblement la morphologie des couches absorbantes de CZTS. Dans le cas du CZTS pur, la surface est constituée de grains nanométriques irréguliers qui limitent le transport de charge. En revanche, pour l'ACZTS, on observe une amélioration significative : la surface devient plus homogène et compacte, et la taille des grains augmente, ce qui indique une passivation plus efficace des défauts et une meilleure durée de vie des porteurs. Ainsi, la substitution par l'argent a un impact significatif sur la morphologie des couches absorbantes, offrant un meilleur équilibre entre la taille des grains et l'homogénéité de la surface [20].

D. Spectroscopie de dispersion d'énergie EDS

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des couches minces de CZTS et d'ACZTS (Fig. 4) confirme une distribution homogène des éléments Ag, Cu, Zn, Sn et S. L'analyse spatiale montre que l'argent se substitue uniformément au cuivre dans le réseau tétragonal, sans formation de phases secondaires ni séparation de phases détectable. Par ailleurs, les rapports Zn/Sn restent proches de la stœchiométrie et la distribution homogène du soufre indique une suppression efficace des lacunes de soufre et des défauts liés à l'étain lors de la synthèse. Cette

homogénéité de composition confirme que, dans l'ACZTS, les atomes d'Ag remplacent partiellement les atomes de Cu.

TABEAU 1. LA COMPOSITION CHIMIQUE ATOMIQUE DES FILMS MINCES CZTS ET ACZTS.

Sample	Cu [at%]	Ag [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]	Zn/Sn
CZTS	19.7	0	10	12.16	58	0.82
ACZTS	16.5	5.02	10.7	11.81	56	0.90

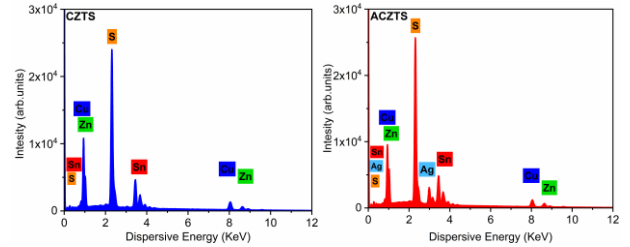


Fig. 4. Spectres EDS des couches absorbantes CZTS et ACZTS.

E. Propriétés optiques

La bande interdite optique (E_g) a été déterminée à partir des spectres de réflectance diffuse (Fig.5), en utilisant la fonction de Kubelka-Munk et la représentation de Tauc [21]. Pour le CZTS pur, la bande interdite optique est estimée à environ 1,5 eV, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. En revanche, pour l'ACZTS, une valeur plus élevée d'environ 1,7 eV a été obtenue, traduisant un élargissement significatif de la bande interdite. Ce résultat confirme que la substitution Ag/Cu permet d'adapter le gap des couches absorbantes, ce qui rend l'ACZTS particulièrement prometteur pour des applications photovoltaïques avancées, notamment dans les cellules tandem et le photovoltaïque d'intérieur.

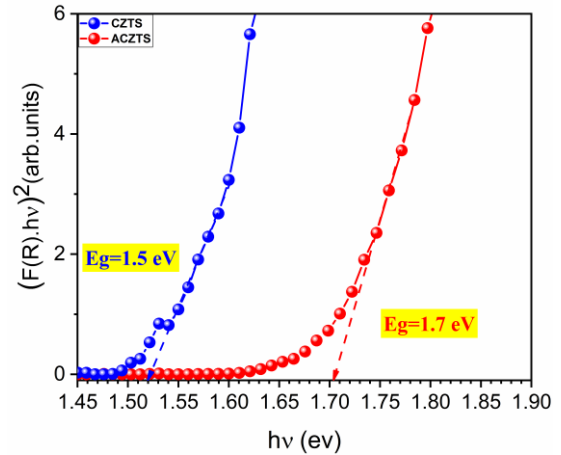


Fig. 5. Courbes de Kubelka-Munk des films CZTS et ACZTS.

IV. CONCLUSION

Cette étude a montré l'effet de la substitution partielle du cuivre (Cu) par de l'argent (Ag) dans des couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) synthétisées par voie chimique, déposées par spin-coating, puis traitées thermiquement sous soufre. L'objectif était d'optimiser les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques du matériau. Les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie à dispersion d'énergie confirment que l'argent se substitue effectivement au cuivre dans la structure cristalline, sans

formation de phases secondaires détectables. Les spectres Raman corroborent cette incorporation et confirment la présence de la phase kesterite pour les deux échantillons (CZTS et ACZTS). L'analyse morphologique par MEB montre une augmentation de la taille des grains et une surface plus homogène dans le cas de l'ACZTS. Enfin, les mesures optiques montrent un élargissement de la bande interdite, qui passe d'environ 1,5 eV pour le CZTS à 1,7 eV pour l'ACZTS. Ces résultats démontrent que la substitution Cu par Ag est une stratégie efficace pour ajuster les propriétés des couches absorbantes, ouvrant ainsi la voie au développement de cellules solaires à large bande interdite.

REMERCIEMENTS

M. T. remercie le Ministère roumain des Affaires étrangères et l'Agence universitaire de la Francophonie (AUF) pour la bourse de recherche et de mobilité Eugen Ionescu à l'Institut National de Physique des Matériaux. "M.T". Remercie pour l'octroi de la subvention AF-106_25_01, financée par l'Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP), Trieste, Italie, via le Centre International de Formation et de Recherche Avancées en Physique, rattaché à l'Institut National de Physique des Matériaux (INPM), Magurele, Roumanie. Les auteurs remercient l'Action COST « Emerging Inorganic Chalcogenides for Photovoltaics (RENEW-PV) », CA21148, soutenue par COST (European Cooperation in Science and Technology). Les auteurs du INPM remercient le financement de l'Autoritatea Națională pentru Cercetare (Romanian National Authority for Research) via le projet Core Programme PC3-PN23080303, ainsi que de l'Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI) à travers le projet ERANET-M-3-ERANET-Ligthcell (Contract No. 19/15.03.2024).

RÉFÉRENCES

- [1] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, and X. J. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 62)", *Prog. Photovoltaics*, vol. 31, pp. 651–663, 2023. DOI: 10.1002/pip.3726
- [2] V. C. Karade, M. R. He, Z. N. Song, A. Abdulimu, Y. Park, D. Song, Y. F. Yan, J. H. Kim, R. J. Ellingson, J. H. Yun, X. J. Hao, S. W. Shin, and M. P. Surywanshi, "Opportunities and challenges for emerging inorganic chalcogenide-silicon tandem solar cells", *Energy Environ. Sci.*, vol. 18, pp. 6899–6933, 2025. DOI: 10.1039/d4ee04526b
- [3] A. Walsh, S. -H. Wei, S. Chen, and X. G. Gong, "Design of quaternary chalcogenide photovoltaic absorbers through cation mutation," 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Philadelphia, PA, USA, 2009, pp. 001875–001878, DOI: 10.1109/PVSC.2009.5411555
- [4] S. Schorr, H.-J. Hoebler, and M. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite–kesterite solid solution series", *Eur. J. Mineral.*, vol. 19, pp. 65–73, 2007. DOI: 10.1127/0935-1221/2007/0019-0065
- [5] S. Engberg, M. Gansukh, F. Martinho, E. Stamate, O. Hansen, J. Schou, and S. Canulescu, "Silver-substituted $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells from aprotic molecular inks", *Ceram. Int.*, vol. 48, pp. 21483–21491, 2022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.116
- [6] G. Gurieva, S. Niedenzu, N. Siminel, A. Franz, and S. Schorr, "The kesterite–stannite structural transition as a way to avoid Cu/Zn disorder in kesterites: the exemplary case of the $\text{Cu}_2(\text{Zn,Mn})\text{SnSe}_4$ ", *Faraday Discuss.*, vol. 239, pp. 51069, 2022. DOI: 10.1039/D2FD00042C
- [7] H. H. Nazari, and T. P. Dhakal, "Influence of Ag-doping on the performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells", *Sol. Energy*, vol. 253, pp. 321–331, 2023. DOI: 10.1016/j.solener.2023.02.001
- [8] Z. K. Yuan, S. Y. Chen, H. J. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh, J. S. Park, I. Repins, and S. H. Wei, "Engineering solar cell absorbers by exploring

the band alignment and defect disparity: the case of Cu- and Ag-based kesterite compounds", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, pp. 6733–6743, 2015. DOI: 10.1002/adfm.201502272

- [9] J. Zhang, J. Liao, L.-X. Shao, S.-W. Xue, and Z.-G. Wang, "Lithium/Silver-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ with tunable band gaps and phase structures: a First-Principles study", *Chin. Phys. Lett.*, vol. 35, art. 83101, 2018. DOI: 10.1088/0256-307X/35/8/083101
- [10] W. Li, X. L. Liu, H. T. Cui, S. J. Huang, and X. J. Hao, "The role of Ag in $(\text{Ag,Cu})_2\text{ZnSnS}_4$ thin film for solar cell application", *J. Alloys Compd.*, vol. 625, pp. 277–283, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.136
- [11] T. H. Nguyen, T. Kawaguchi, J. Chantana, T. Minemoto, T. Harada, S. Nakanishi, and S. Ikeda, "Structural and solar cell properties of a Ag-containing $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film derived from spray pyrolysis", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 5455–5463, 2018. DOI: 10.1021/acsami.7b14929
- [12] P. Fan, Y. He, G. X. Liang, Z. G. Xie, Z. X. Yu, J. H. Lin, S. Chen, Z. H. Zheng, J. T. Luo, and Z. Su, "Enhancing Ag-alloyed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell performance by interfacial modification via In and Al", *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, pp. 25196–25207, 2021. DOI: 10.1039/d1ta07928j
- [13] Y. C. Gong, R. C. Qiu, C. Y. Niu, J. J. Fu, E. Jedlika, R. Giridharagopal, Q. Zhu, Y. G. Zhou, W. B. Yan, S. T. Yu, J. J. Jiang, S. X. Wu, D. S. Ginger, W. Huang, and H. Xin, "Ag incorporation with controlled grain growth enables 12.5% efficient Kesterite solar cell with open circuit voltage reached 64.2% Shockley–Queisser limit", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, art. 2101927, 2021. DOI: 10.1002/adfm.202101927
- [14] Z. H. Su, G. X. Liang, P. Fan, J. T. Luo, Z. H. Zheng, Z. G. Xie, W. Wang, S. Chen, J. G. Hu, Y. D. Wei, C. Yan, J. L. Huang, X. J. Hao, and F. Y. Liu, "Device postannealing enabling over 12% efficient solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with Cd^{2+} substitution", *Adv. Mater. Vol.* 32, art. 2000121, 2020. DOI: 10.1002/adma.202000121
- [15] Y. H. Zhao, X. Y. Chen, S. Chen, Z. H. Zheng, Z. H. Su, H. L. Ma, X. H. Zhang, and G. X. Liang, "Energy band alignment and defect synergistic regulation enable air-solution-processed Kesterite solar cells with the lowest V_{OC} deficit", *Adv. Mater.*, vol. 37, art. 2409327, 2025. DOI: 10.1002/adma.202409327
- [16] Y. C. Gong, A. Jimenez-Arguijo, A. G. Medaille, S. Moser, A. Basak, R. Scaffidi, R. Carron, D. Flandre, B. Vermang, S. Giraldo, H. Xin, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Li-doping and Ag-alloying interplay shows the pathway for Kesterite solar cells with efficiency over 14%", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 34, art. 2404669, 2024. DOI: 10.1002/adfm.202404669
- [17] S. Yang, S. R. Wang, H. Liao, X. Xu, Z. Tang, X. Y. Li, T. B. Wang, X. Li and D. Liu, "The impact of different Ag/(Ag + Cu) ratios on the properties $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, vol. 30, pp. 11171–11180, 2019. DOI: 10.1007/s10854-019-01463-1
- [18] Y. J. Wu, Y. R. Sui, W. J. He, F. C. Zeng, Z. W. Wang, F. Y. Wang, B. Yao, and L. L. Yang, "Substitution of Ag for Cu in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$: Toward wide bandgap absorbers with low antisite defects for thin film solar cells", *Nanomaterials*, vol. 10, art. 96, 2020. DOI: 10.3390/nano10010096
- [19] M. Dimitrievska, F. Boero, A. P. Litvinchuk, S. Delsante, G. Borzone, A. Perez-Rodriguez, and V. Izquierdo-Roca, "Structural polymorphism in "Kesterite" $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Raman spectroscopy and First-Principles calculations analysis", *Inorg. Chem.*, vol. 56, pp. 3467–3474, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03008
- [20] A. Guchhait, Z. Su, Y. F. Tay, S. Shukla, W. J. Li, S. W. Leow, J. M. R. Tan, S. Lie, O. Gunawan, and L. H. Wong, "Enhancement of open-circuit voltage of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 7.2% efficiency by incorporation of silver", *ACS Energy Lett.*, vol. 1, pp. 1256–1261, 2016. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00509
- [21] P. Kubelka, "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I", *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, pp. 448–457, 1948. DOI: 10.1364/JOSA.38.000448