

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ**  
**ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт Физики Высоких Технологий  
Направление подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы

**Исследование молекулярных прекурсоров для получения абсорбиров солнечных  
батарей на основе сульфида олова**

УДК 530.145

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ4Б	Дронова Мария Владимировна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	В.В. Ан	к.т.н		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель	Н.А. Гаврикова			

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	О.Б. Назаренко	д.т.н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Наноматериалов и нанотехнологий	О.Л. Хасанов	д.т.н.		

Томск – 2016 г.

**Планируемые результаты обучения**  
**по ООП 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,**  
**профиль «Производство изделий из наноструктурных материалов»**

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения</b>
P1	Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов
P2	Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау
P3	Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения.
P6	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов
P7	Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы
P8	Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях
P9	Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции
P10	Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности
P11	Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учётом последствий для общества, экономики и экологии.
P12	Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт физики высоких технологий  
Направление подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой  
\_\_\_\_\_ О.Л. Хасанов  
(Подпись) \_\_\_\_\_ (Дата) \_\_\_\_\_ (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ4Б	Дронова Мария Владимировна

Тема работы:

<b>Исследование молекулярных прекурсоров для получения абсорберов солнечных батарей на основе сульфида олова</b>	
Утверждена приказом директора	№ 2599 от 06.04.2016 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:	22.06.2016 г.
--	---------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	Объектом исследования является тонкопленочный сульфид олова, синтезированный в амино-тиольной среде
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	Получение пленок, частиц сульфида олова химическими методами. Возможные контактные материалы для создания р-п перехода. Анализ структурных, морфологических свойств сульфида олова, синтезируемого в амино-тиольной среде, фотовольтаических характеристик ячеек на основе сульфида олова.

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
1. Обзор литературы; 2. Объект и методы исследования;	Ан Владимир Вилорьевич, Peter Reiss

<b>3. Результаты и анализ проведенного исследования</b>	
<b>4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b>	Гаврикова Надежда Александровна
<b>5. Социальная ответственность</b>	Назаренко Ольга Брониславовна

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	В.В. Ан	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ4Б	Дронова Мария Владимировна		



## **Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки**

SEM – Scanning Electron Microscope;  
EDX – Energy dispersive X-ray spectroscopy;  
EDT – 1,2-Ethanedithiol;  
ETA – Ethanolamine;  
APTMS – Aminopropyltrimethoxysilane;  
FF – Fill factor;

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Master of Science

**Exploration of contact materials for SnS solar cell absorbers**

by Maria DRONOVA

*Abstract*

Nanostructured metal chalcogenides have been successfully prepared through dissolution of tin metal in a primary amine-dithiol system. This method offers simplicity, does not require sophisticated setups and materials, while it offers phase purity of the precursor-annealed layers. Following this, morphology and elemental analysis were determined by Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The purity of SnS phase was further confirmed by X-ray diffraction. Two approaches of SnS-based solar cell fabrication were explored: solid state thin film and liquid electrolyte containing- solar cell configuration. Optimization of the spin-coating process for SnS layers formation was achieved via the mixture of Sn-dithiolate and ethanolamine. For liquid electrolyte containing DSSCs two electrolytes were explored and photovoltaic measurements were performed.

## ***Acknowledgement***

Firstly, I enclose my gratitude for my supervisor PhD associate professor Vladimir An, who assisted me with participation in Double Master Degree exchange program between Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia) and University of Joseph Fourier (Grenoble, France). I would like also to thank my supervisor a side of project in Molecular, Organic and Hybrid Electronics Laboratory Doctor Peter Reiss for his help and advice through all period of the project.

My thanks for Dmitry Aldakov, who advised a lot and assisted in realization of experiments during this project.

I'm grateful to have been a part of such supportive, hard-working team and I thank everyone in the laboratory for their assistance and friendship.

The latest, I would like to express thanks to my parents, for their encouragement and support throughout my period of research.

## CONTENTS

<i>Abstract</i> .....	6
<i>Acknowledgement</i> .....	7
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>10</b>
<b>CHAPTER ONE</b> .....	<b>11</b>
<b>LITERATURE REVIEW</b> .....	<b>11</b>
1.1. Basic properties of SnS .....	11
1.2. Other phases ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , $\text{SnS}_2$ ) .....	11
1.3. Chemical methods for preparing thin films of SnS .....	12
1.4. Chemical methods for preparing SnS nanoparticles .....	15
1.5. Interest of SnS as absorber material in solar cells and state-of-the-art of SnS based solar cells	16
1.6. Possible materials for creating p-n junctions with SnS .....	19
<b>CHAPTER TWO</b> .....	<b>21</b>
<b>MATERIALS AND METHODS</b> .....	<b>21</b>
2.1. Synthesis route of tin precursor through as-dissolved solution .....	21
2.2. Solar cells fabrication .....	21
2.2.1. SnS-based solid state solar cells fabrication .....	21
2.2.1.1. Contacts creation, substrates preparation .....	21
2.2.1.2. Electron transport material preparation .....	22
2.1.2. SnS based sensitized solar cells (SSC) fabrication .....	22
2.1.2.1. Device fabrication .....	22
2.1.2.1.1. FTO/TiO <sub>2</sub> /SnS/ $\text{S}^{2-}$ / $\text{S}_{\text{n}}^{2-}$ /Cu <sub>x</sub> S device .....	22
2.1.2.1.2. FTO/TiO <sub>2</sub> /SnS/ Co <sup>2+/3+</sup> /Pt device .....	22
2.1.2.2. SnS layer modification .....	23
2.3. Materials characterization .....	23
2.3.1. X-ray diffraction .....	23
2.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)	23
2.4. Characterization of the obtained SnS-based solar cells .....	24
2.4.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)	24
2.4.2. $I$ - $V$ measurements .....	24
<b>CHAPTER FOUR</b> .....	<b>25</b>
<b>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b> .....	<b>25</b>
4.1. Предпроектный анализ .....	25
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования .....	25

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	26
4.1.3. SWOT-анализ .....	26
4.2. Инициация проекта.....	29
4.2.1. Цели и результат проекта.....	29
4.2.2. Организационная структура проекта .....	30
4.2.3. Ограничения и допущения проекта .....	30
4.3. Планирование управления научно-техническим проектом .....	31
4.3.1. Иерархическая структура работ проекта.....	31
4.3.2. Контрольные события .....	31
4.3.3. План проекта .....	32
4.3.4. Бюджет научного исследования .....	34
4.3.5. Матрица ответственности .....	39
4.3.6. Реестр рисков проекта .....	39
<b>CHAPTER FIVE.....</b>	<b>41</b>
<b>Социальная ответственность.....</b>	<b>41</b>
5.1. Производственная безопасность .....	41
5.1.1. Идентификация вредных и опасных факторов .....	41
5.1.2. Анализ вредных факторов: параметры микроклимата, освещенность, вредные вещества .....	42
5.1.3. Анализ опасных факторов: электробезопасность.....	44
5.2. Экологическая безопасность .....	44
5.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	45
5.4. Законодательное регулирование проектных решений.....	45
<b>CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES.....</b>	<b>46</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>47</b>
<b>PUBLICATIONS .....</b>	<b>51</b>

## INTRODUCTION

Metal chalcogenide semiconductors have performed a significant role as absorber layers in thin-film photovoltaic devices. Among variety of combinations, CdS, CdSe, and CdTe have become popular choices in photovoltaic industry due to achieved higher efficiency in conversion energy. Despite of this fact, resource limit on Cd, Te, as well as restrictions on heavy metal usage, leads to the increasing investigation of earth abundant, environmental friendly absorber materials such as tin sulfide SnS. These characteristics together with a high absorption coefficient and narrow band gap demonstrate a high potential of tin sulfide in photovoltaics. However, up till now devices incorporating SnS show low efficiencies of 4%, which points at the further explorations of this semiconductor to determine factors limiting its performance. The first factor corresponds to the presence of impurity phases, such as  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  or  $\text{SnS}_2$ , leading to the formation of trap states for the photogenerated charge carriers, which has to be controlled via appropriate synthesis conditions. The second factor concerns the significance of the interfaces between semiconductor in the role of the active layer and other device components. As an example, experimental studies have demonstrated the crucial influence between a deposited film of CZTS and a molybdenum back contact, forming layers of  $\text{MoS}_2$ , with a final efficiency much higher than the best performance of SnS. There, the control of structured interfaces is expected to be the major source of the difference in performance between the two devices.

The **goal** of this work is to synthesise SnS thin films via solution processing of precursors and investigate the influence of different contact materials on the device characteristics. In addition to the materials preparation we will carry out several types of structural, phase characterization as well as solar cell device measurements.

# CHAPTER ONE

## LITERATURE REVIEW

### 1.1. Basic properties of SnS

Referred to the varied coordinating characteristic of tin and sulfide, tin sulfide based solid state materials present a rich structural chemistry. Being as 14 element on the fifth row of the Periodic Table, a tin atom can accept a coordination number from 2 to 9, which consequently leads to a variety of geometrical arrangements. Considering sulfur as 16 element on the third row of the Periodic Table demonstrates alike diversity in coordination chemistry as tin. Tin-sulfur compounds have been produced via various synthetic routes including chemical (hydrothermal synthesis, coating end etc.) processes as well as physical (thermal evaporation, magnetron sputtering and etc.), where intrinsic optical and electrical properties

were observed [1]. Tin monosulfide has an optical band gap of between 1.30 eV and 1.43 eV, which coincides with the optimum band gap for maximum theoretical conversion efficiency. SnS has a higher optical absorption coefficient than CdTe ( $> 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [2] and also exhibits intrinsic p-type conductivity due to Sn vacancies, where the values of relevant conducting properties vary. Reported conductivities range from 0.03 to  $0.077 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , carrier concentrations from  $10^{15}$  to  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , and hole mobility from 4 to  $139 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [2].

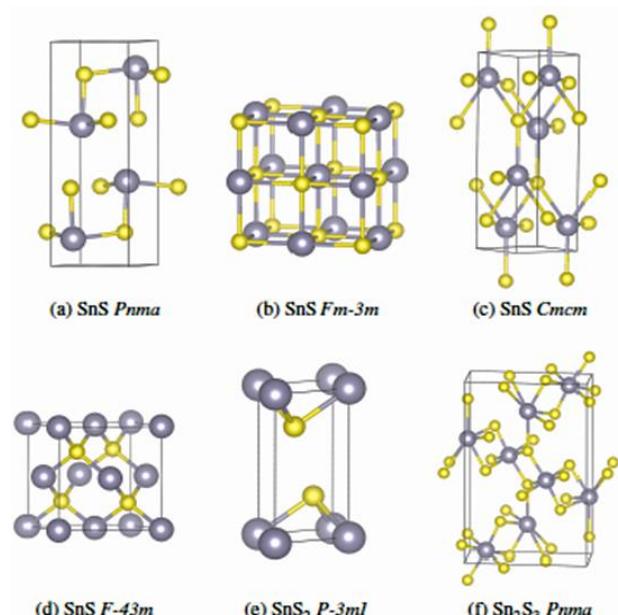


Figure 1.1: The crystal structures of tin (grey) sulfides (yellow) and the ground state structures of SnS<sub>2</sub> and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>[2].

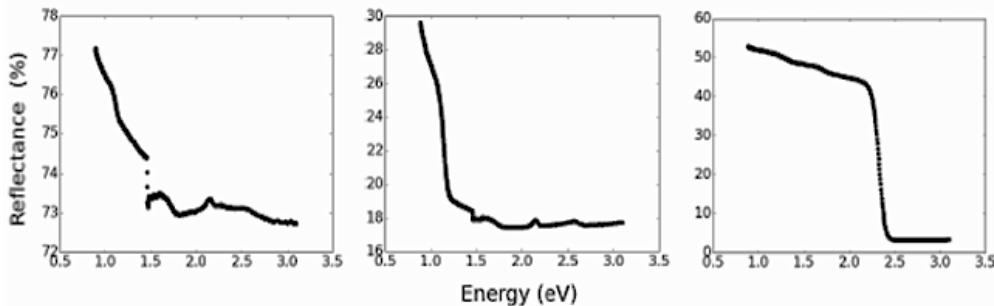
under epitaxial strain (Cmcm), the high temperature orthorhombic herzenbergite structure, with the space group Pnma. In this structure, the Sn<sup>2+</sup> ion coordinates to three S<sup>2-</sup> ions, with the Sn 5s<sup>2</sup> lone pair occupying the last position of a tetrahedral geometry. Other phases of SnS are the rocksalt (RS) structure grown

Sn(II) has the electron configuration [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> and forms stoichiometric SnS that preferentially crystallizes in the orthorhombic herzenbergite structure, with the space group Pnma. In this structure, the Sn<sup>2+</sup> ion coordinates to three S<sup>2-</sup> ions, with the Sn 5s<sup>2</sup> lone pair occupying the last position of a tetrahedral geometry. Other phases of SnS are the rocksalt (RS) structure grown

### 1.2. Other phases (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>)

The low energy phase of SnS<sub>2</sub> (Sn<sup>4+</sup>) is a trigonal structure composed of SnS<sub>2</sub> trilayers, where the Sn(IV) ion is coordinated to six S ions in an octahedral environment. SnS<sub>2</sub> is known to be an intrinsic n-type material. Crystals of SnS<sub>2</sub> are typically prepared through the chemical vapor transport technique (CVT) over a temperature range of 600–800 °C, with I<sub>2</sub> as a transport agent [1]. Reported conductivities range from  $2 \cdot 10^{-5}$  to  $0.90 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , carrier concentrations from  $10^{13}$  to  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , and electron mobility from 15 to  $52 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The crystal structure of tin sesquisulfide ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) is also orthorhombic and shares the same space group as the ground state phase of  $\text{SnS}$ . The structure is composed of  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  chains, with the Sn(IV) ions adopting chain-center positions in octahedral coordination to



**Figure 1.2:** UV-reflectance spectroscopic analysis of  $\text{SnS}$  (left),  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (center) and  $\text{SnS}_2$  (right), showing change in reflectance as a function of incident photon energy [2].

sulfur, and the Sn(II) ions adopting chain-end positions in the favored trigonal-pyramidal arrangement [2]. Crystals of this material can be prepared by heating a mixture of elemental Sn and S powders at  $720\text{ }^\circ\text{C}$  in a sealed quartz tube.  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  has also been reported as an intrinsic n-type material with conductivities around  $10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}$ , carrier concentrations around  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$ , but with little information available for charge carrier mobility [2].

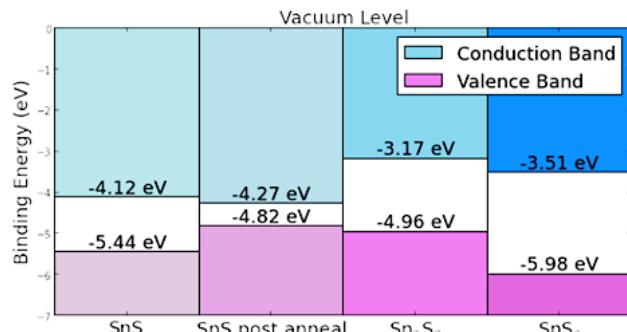
Presence of phase impurities in tin sulfide is an important case and is directly referred to the low efficiency of  $\text{SnS}$ -based devices, which was investigated by [2]. Several important results can be extracted, which demonstrates the comparison study of optical and electronic properties for each single crystal phase  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  and  $\text{SnS}_2$ . Based on obtained absorption curves shown in Figure 1.2, an extrapolated band gap value of each crystal phase corresponds to 1.47 eV for  $\text{SnS}$ , 1.20 eV for  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  and 2.42 eV for  $\text{SnS}_2$ , which values are in agreement with literature data [2].

Indeed, based on UPS/IPES analyses for  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}$  post annealed,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$  obtained via chemical vapor transport (CVT) is shown in Figure 1.3, and it clearly denotes differences in values of band gaps according to the structural phase [2].

### 1.3. Chemical methods for preparing thin films of $\text{SnS}$

Metal chalcogenide thin films synthesis by chemical methods is a focus of attention as there are relatively simple, don't require complicated apparatus and convenient in terms of large area production. Electrodeposition, spray pyrolysis, chemical bath deposition are some of chemical techniques for  $\text{SnS}$  thin films growth from the liquid phase, which were widely reported.

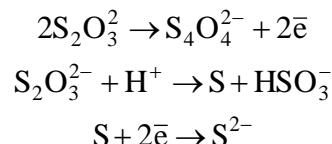
*Chemical bath deposition* is a technique in which thin semiconductor films are deposited on substrates through the formation of nucleus and subsequent growth from dilute solutions containing metal ions and a source of hydroxide, sulfide or



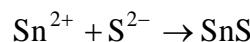
**Figure 1.3:** UPS/IPES band edge analysis, where the numbers indicate the position of the energy band relative to the vacuum level [2].

selenide ions. The process depends upon the deposition conditions, such as the bath temperature, stirring, rate, pH, solution concentration and etc., which lead to the formation of variety of structures with required properties [3].

Other authors obtained polycrystal-line SnS thin films with an orthorhombic structure via chemical bath deposition [4], following these steps: 30 ml distilled water, 0.8 g NH<sub>4</sub>F, 1.125 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 6 ml 0.25% NH<sub>4</sub>OH, 5 ml 2M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and to a volume of 100 ml distilled water was added. For complexing, ammonium fluoride agent was used, on which the pH of the solution depended. The films were deposited at pH = 7 from one solution by using the thiosulfate bath as a source of S<sup>2-</sup> ions. The deposition of SnS films was based on the reducing ability of thiosulfate ions by the following reactions:



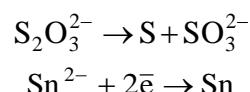
The chalcogenide ions react with the metal ions, during hydrolysis, and the metal chalcogenide is deposited.



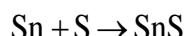
The dependence of the photoconduction as a function of the thermal treatment of the SnS films was analyzed, where increasing of photoconductivity upon thermal treatment at 300°C corresponding to the grain size enhance was demonstrated.

Smooth and uniform polycrystalline orthorhombic SnS films with a granular shape suitable for photovoltaic application have been produced by via *electrodeposition method* [5]. This method can also be used to create uniform films over large areas, and less waste is generated. Unlike in chemical deposition, electrical conductivity of substrates is required for this technique [6]. Stannous chloride (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) and sodium thiosulphate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were used as sources for Sn<sup>2+</sup> ions and S<sup>2-</sup> ions, respectively. The electrochemical experiments were performed using three-electrode configuration with indium doped tin oxide (ITO) substrates as working electrode, platinum electrode as counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. SnS thin films were electrodeposited onto ITO substrates from an aqueous electrolytic bath containing 30 mM of SnCl<sub>2</sub> and 100 mM of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited at 55 °C. The pH of the solution was maintained at 2.1 by adding dilute HCl acid.

The reaction for the formation of SnS occurs when the ionic product of Sn<sup>2+</sup> and S ions exceeds the solubility product of SnS. It is known that Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is unstable and it is very easy to separate out S in the acid solution, so the elemental sulfur is released from S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> by the following reaction, and Sn<sup>2+</sup> and S are reacted at the cathode to form SnS.



And Sn and S are reacted at the cathode to form SnS:

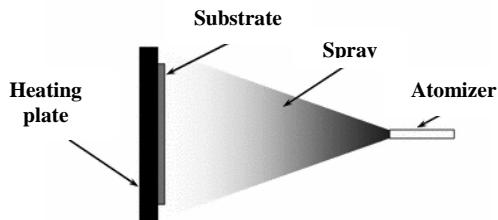


The benefits of the solution techniques described above include the deposition of high-quality films at atmospheric pressure and room temperature or slightly above, with minimal equipment cost. In addition, solutions can often be recycled, which helps to minimize the waste generated by these processes.

*Continuous spray pyrolysis (CoSP)* – single step process, involving spraying a metal salt solution onto a heated surface, where the components react to form a chemical compound

(Figure 1.4). It involves an extremely easy technique for producing films of any composition as well as powders and doesn't require high-quality substrates or chemicals [7].

The authors of ref. [8] reported the deposition of perfectly stoichiometric SnS



**Figure 1.4:** A schematic representation of spray pyrolysis equipment [7].

density of grain boundaries was achieved by varying of annealing temperature of SnS absorber layer via *pulsed-chemical vapor deposition (pulsed-CVD)*. Pulsed-CVD is a variant of CVD based onto the steps injection processes, in which the substrate is separately exposed to each precursor in series of pulses (Figure 1.5). Being analogous of atomic layer deposition (ALD), PCVD is distinguished by relatively short exposure steps, and gaseous precursors still can be contained in the reaction chamber after these steps [9].

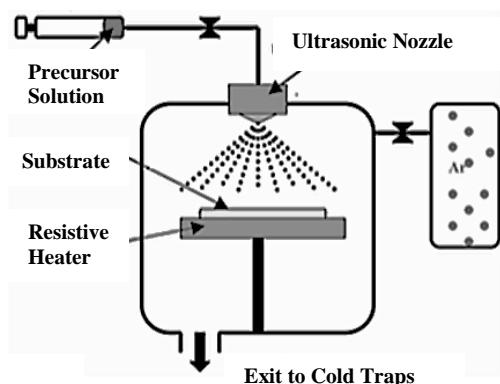
Using cyclic tin (II) amide precursor ( $C_{12}H_{26}N_2Sn$ ) and 4%  $H_2S$  in  $N_2$  for the Sn and S precursors, respectively, growth temperature can be varied for both precursor sources. Each pulsed-CVD cycle consisted of a dose of Sn precursor with  $N_2$  assistance for 1 s, then a dose of  $H_2S$  to mix and react with the Sn precursor in the deposition zone for 1 s in closed valve mode, and then evacuation for 2 s [10].

The synthesis of SnS thin films via *aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD)* was described in [11], results a uniform, large-area deposition, just like metal organic CVD, while also offering the low-temperature single source solution reservoir typical of spray pyrolysis methods. Thin films of tin (II) sulfide were deposited on glass substrate via AACVD method using 0.4–2.5 mmol of different precursors solution [ $[Sn(S_2CN((C_2H_5)(C_4H_9))_2]$ ,  $[Sn(S_2CN((CH_3)(C_4H_9))_2]$  and  $[Sn(S_2CN(C_2H_5))_2]$ ]. Briefly, a quartz tube reactor containing borosilicate glass substrates were placed in a pre-warmed Carbolite furnace. The reactor tube was connected the ultrasonic nozzle, which formed the aerosol. The aerosol droplets were carried to the reactor tube by a constant flow of argon ( $160\text{--}180\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) into the round-bottom flask for thermal decomposition to deposit products onto the substrate.

The effects of temperature and the concentration of the precursors on deposition were investigated. Grey adherent films are characterized with orthorhombic structure and also the presence of  $SnO_2$  cassiterite phase has been observed, which effectively vanishes with enhancing concentration of precursors. The stoichiometry 1:1 SnS films with morphology of sheets bundles was achieved at higher concentrations of precursors (250 mM) and at 450 °C. The direct electronic band gap of the SnS produced by this method was estimated from optical absorbance measurements as 1.2 eV [12].

nano flakes films, deposited for dye-sensitized solar cells applications, using the spray solution, which contained tin chloride (0.05 M) and thiourea (0.05 M) as precursor materials dissolving in DI water. The SnS precursor solution was sprayed by a nozzle at flow rate of 2–3 ml/min using nitrogen as the carrier gas at a pressure of 1.5 kgf/cm<sup>2</sup> with a flow rate of 6 l/min. The mist then is transported onto a heated glass substrate.

Improved crystallinity and reduced



**Figure 1.5:** A schematic representation of AACVD apparatus [9]

## 1.4. Chemical methods for preparing SnS nanoparticles

The wet chemical technique was chosen in [13] for spherical SnS nanoparticles synthesis due to its simplicity, non-toxicity, low time consumption and absence of sophisticated instruments. Tin (II) chloride ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) were taken as tin and sulfur sources, respectively. Sodium sulfide solution was added drop wise into the solution. The colorless tin (II) chloride solution turns dark brown color with the addition of sodium sulfide solution. This indicates the formation of SnS nanoparticles. This reaction was carried out at room temperature for 2 h. The precipitated particles were centrifuged and washed with deionised water and ethanol for several times. The final product was dried.

The obtained spherical SnS nanoparticles are characterized by orthorhombic structure with size in the range of 7–15 nm. The estimated direct and indirect band gaps from optical absorption spectrum were 1.78 and 1.2 eV, respectively. A blue shift of 0.48 eV observed for direct transition and 0.2 eV for indirect transition compared to bulk band gap are due to quantum confinement.

*Solvothermal/hydrothermal method* corresponds to the decomposition or chemical reactions between precursors in the presence of a solvent at temperature higher than the boiling temperature of this solvent closed at high vapor pressures. Belong to the environmentally friendly methods due to closed isolated system conditions, solvothermal synthesis allows to prepare nanophase materials with different sizes and shapes [14]. So, dendrite-like SnS particles were accomplished using such method based on the reaction between tin dichloride dihydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and thiourea (Tu) in a mixed solvent of ethylenediamine (En) and dodecanethiol (De) at 200°C for 24 h. After stirring for 5 min, the mixed solution was transferred into a stainless autoclave. The autoclave was sealed and maintained in an electric oven at 200°C for 24 h, then cooled to room temperature naturally. The precipitates were filtrated, then, washed with distilled water and absolute ethanol for three times, respectively, and finally dried in a vacuum oven at 50°C for 4 h.

By varying concentration of  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to 16 mmol compared with that of the typical condition (2 mmol), the resulting products are belt like SnS particles in addition to some irregular aggregates. On the contrary, with decreasing concentration of  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to 0.5 mmol, dendritical SnS architectures as well as spherical aggregates were obtained [15].

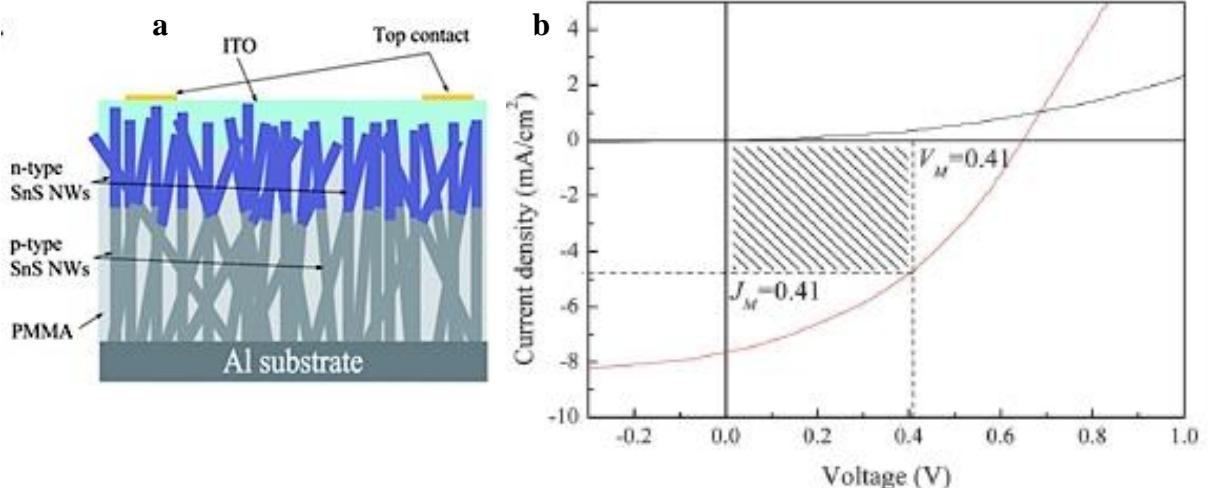
Another synthesis of SnS in form of nanoplatelets with orthorhombic  $\alpha$ -SnS phase and slightly S-rich composition (Sn=48.5%, S= 51.5%) was reported in [16]. The mixture of  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  precursor tin tetrachloride pentahydrate ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 35–350 mg, 0.1–1 mmol) in the presence of 1-octadecene (ODE, 3–18 mL) trioctylphosphine (TOP, 1 mL, 2.24 mmol) and oleic acid (OA, 1 mL, 3.17 mmol) under argon atmosphere was obtained and after was degassed under vacuum (0.05 mbar) at 100°C during 1h. The sulfur precursor was prepared by dissolving thioacetamide (TAA, 7.5–150 mg, 0.1–2 mmol) in oleylamine (OLA, 2 mL, 6 mmol) to form a 0.05–1 M solution and injected into the flask under stirring with tin salt solution, which were heated before under 150°C with argon during 1h. The temperature of this process is kept for 3–60 min at 150 °C before cooling down with an ice bath. The SnS nanoplatelets are purified by precipitation with a chloroform/ethanol mixture, centrifugation and redispersion in 10 mL of chloroform leading to a stable colloidal solution of dark brown color.

The described protocol also yields to the formation of the small (2–3 nm) spherical  $\text{SnS}_2$  by replacing elemental sulfur with TAA as the sulfur source through the same reaction.

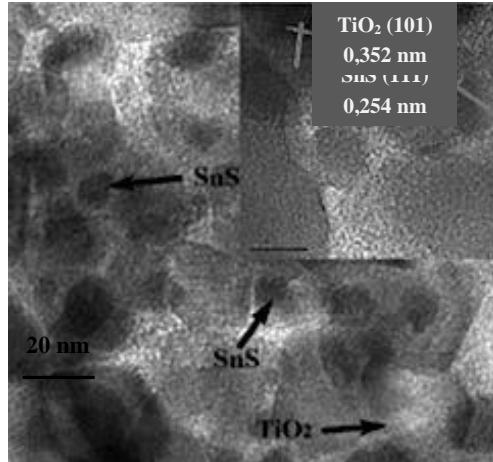
The deduced optical band gap of 2.8 eV indicates quantum confinement effects and room temperature photoluminescence.

### 1.5. Interest of SnS as absorber material in solar cells and state-of-the-art of SnS based solar cells

Nowadays photovoltaics development has exhibited a high extension in the range of



**Figure 1.6:** (a) A schematic of the SnS p–n homojunction photovoltaic cell; (b) Current density vs. voltage for the solar cell in the dark and under simulated AM1.5G illumination with intensity of  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ [17].

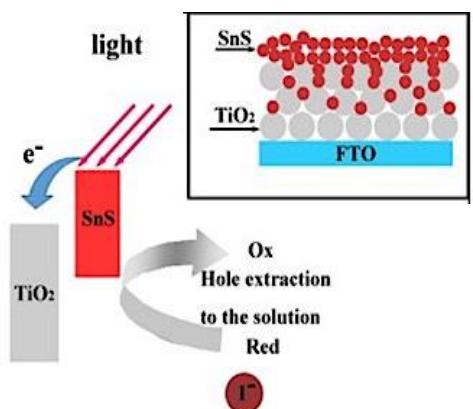


**Figure 1.7:** TEM images of SnS/TiO<sub>2</sub> photo-anode prepared by *in situ* solution chemical process with 20 deposition cycles [19].

in Figure 1.6.

The cell defined rectifying behavior in the dark with rectification ratio greater than 20 at  $\sim 0.2$  V. Maximum power conversion efficiency (PCE) of  $\sim 1.95\%$  was achieved with a high open-circuit voltage  $V_{oc}$  of  $\sim 0.65$  V, a short current density  $J_{sc}$  of  $\sim 7.64 \text{ mA cm}^{-2}$  and a fill factor (FF) of  $\sim 0.39$ . This

materials and configurations that can be incorporated into low-cost solar cells. Moreover, some reports have been shown that solar cells combined with nanostructures have found intrinsic effects [17]. Considering nanowires geometry, due to its ability for efficient charge separation, enhanced light absorption and etc. SnS nw-based solar cells expect to provide higher efficiency and low costs. A schematic illustration of the SnS p–n homojunction and the current density–voltage ( $J$ – $V$ ) characteristics of the solar cell are shown

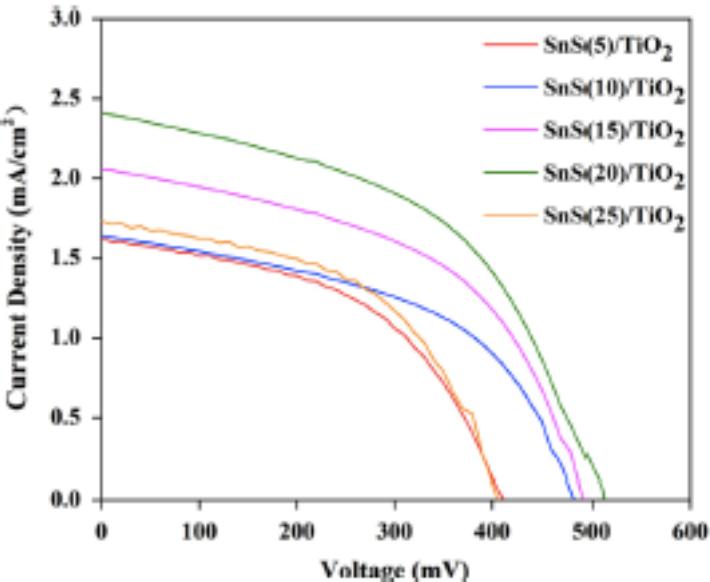


**Figure 1.8:** Scheme of the photoelectrical conversion structure of a QDSSC, the inset shows the structure of SnS/TiO<sub>2</sub> photo-anode [19].

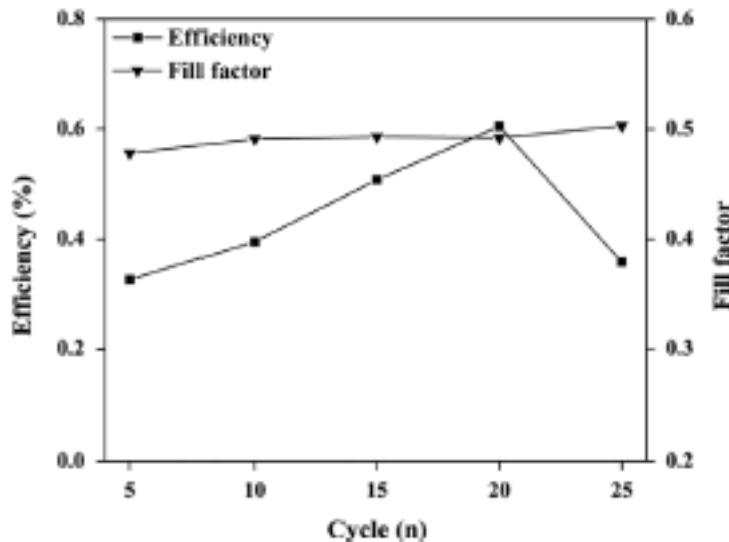
study demonstrates the promising potential of SnS 1D nanostructure arrays for future PV applications [17].

In next work [18], quantum dot sensitized solar cells (QDSSC) were investigated. This

generation of solar cells has been intensively developed due to improved absorption effects, large extinction coefficients, which are caused by full quantum confinement of QDs, large intrinsic dipole moments, which may lead to the fast charge separation and etc. Orthorhombic SnS QDs with an average size of 8 nm were deposited on porous  $\text{TiO}_2$  films for solar cells application by a low-cost *in-situ* solution chemical reaction process. This method uses separate cationic and anionic precursor solutions and the deposition reaction takes place on cationic precursor solid films. Figure 1.7 shows the morphology after 20 deposition cycles of SnS/ $\text{TiO}_2$  photo-anode.



**Figure 1.9:**  $J$ – $V$  curves of the QDSSCs with different SnS QDs deposition cycle numbers [19].



**Figure 1.10:** Fill factor (FF) and power conversion efficiency ( $\eta$ ) of the QDSSCs with different SnS QDs deposition cycle numbers [19].

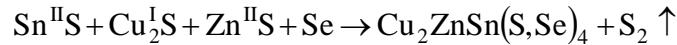
$\text{TiO}_2$  particles are surrounded by SnS QDs, which enhances electron injection into the oxide films.

The typical  $J$ – $V$  curves of the solar cells with different deposition cycles were shown in Figure 1.9. In Figure 1.10 it is well seen that the power conversion efficiency increases with increase of SnS QDs deposition cycles from 5 to 20. The maximum photovoltaic performance was reached in the SnS QDs sensitized solar cells with 20 deposition cycles,

which showed open-circuit voltage of 510 mV, short-circuit current density of 2.41 mA, fill factor of 0.49 and power conversion efficiency of 0.61% [19].

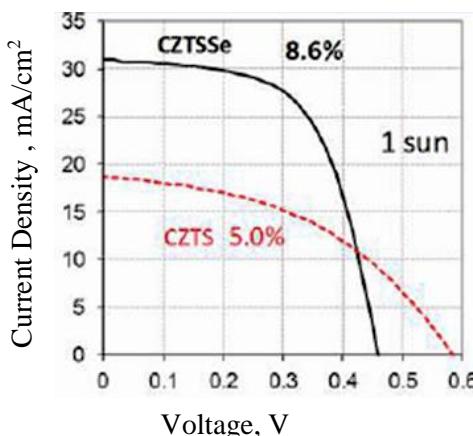
Another absorber material of great promise was reported as potential alternative to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> structure including the expensive and scarce elements indium and gallium [20]. Fabrication of copper zinc tin sulfide-selenide Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> (CZTSSe) thin film were carried out via an ultrafast synthesis of a Cu–Zn–Sn–S aqueous colloid of around 10 nm nanoparticles and followed after by two annealing processes: 1) N<sub>2</sub> atmosphere allows the film densification and a sufficient grain growth, 2) Se atmosphere leads to the incorporation of Se, the grain growth and the film compactness.

After the first N<sub>2</sub> annealing step secondary phases such as SnS, Cu<sub>2</sub>S and ZnS were formed as a consequence of a partial decomposition of the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> phase, whereas these secondary phases disappeared (except for ZnS) upon the second Se annealing step:

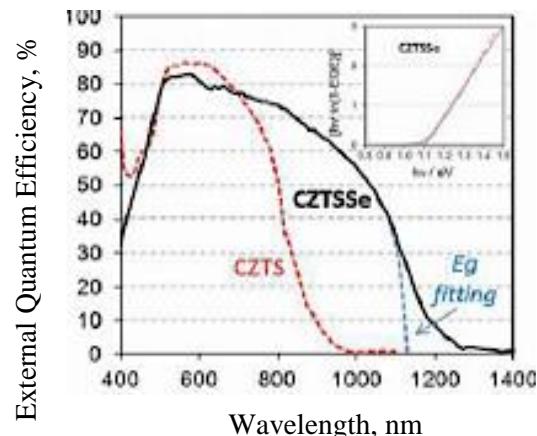


**Figure 1.11** shows detailed compositional analysis of the CZTSSe films. The CZTSSe grains showed a homogeneous composition with a Cu–Zn–Sn ratio around the stoichiometric values (50–25–25%). Also, the distribution of S and Se element appeared to be rather homogeneous over all the CZTSSe grains analyzed in such slice.

The *J–V* curve of CZTSSe cells was recorded under AM1.5G 1 sun simulator (**Figure 1.12**). The short-circuit current density (*J<sub>sc</sub>*) was evaluated at 30.9 mA/cm<sup>2</sup>, the open-circuit voltage (*V<sub>oc</sub>*) at 460 mV, and the filling factor (*FF*) at 0.60. **Figure 1.13** shows the external quantum efficiency of the cell recorded from 400 to 1400 nm without light bias.



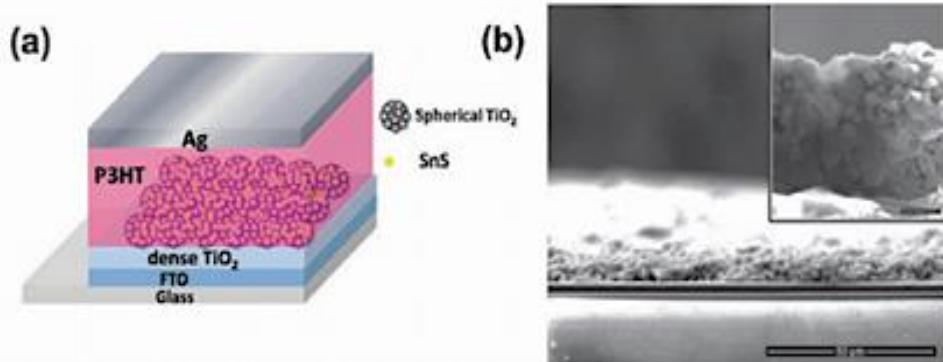
**Figure 1.12:** Current–voltage curves recorded under simulated AM1.5G for CZTSSe and pure-sulfur CZTS cells [20].



**Figure 1.13:** External quantum efficiency (EQE) spectrum of CZTSSe and pure-sulfur CZTS cells [20].

## 1.6. Possible materials for creating p-n junctions with SnS

Transparent conducting oxides such as indium doped tin oxide (ITO), fluorine doped tin oxide (FTO), aluminium doped zinc oxide ( $ZnO:Al$ ) act as an electrode, are stable with respect to exposure to atmospheric conditions and transparent to visible light. They typically have wide enough band gaps to be inactive with respect to photon absorption up to around 3 eV and they are stable in air as they are already oxidized [2].

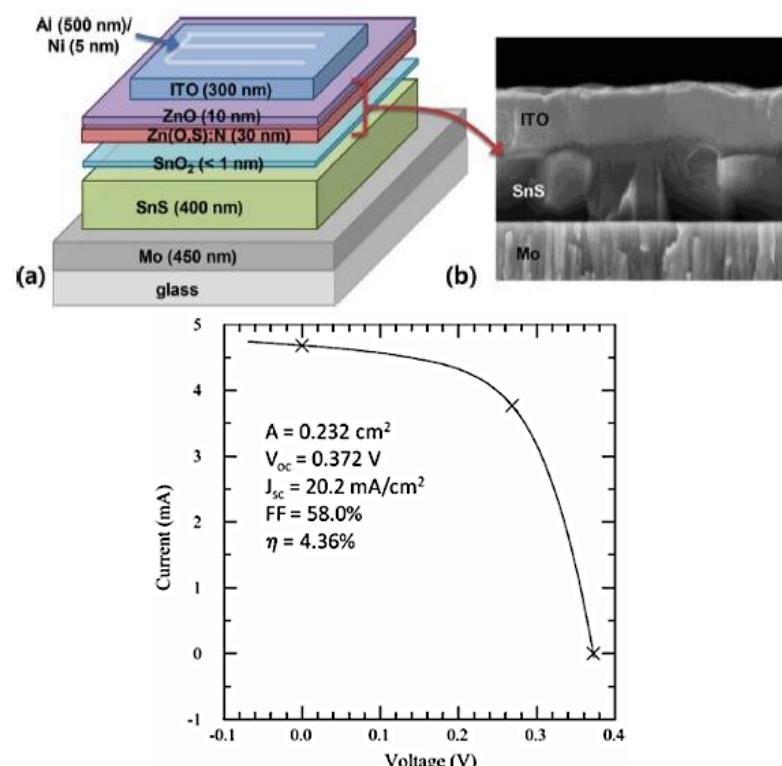


**Figure 1.14:** a) Scheme of HSC structure consisted of  $TiO_2$ -SnS-P3HT-Ag; b) the cross section of SnS-HSCs [24].

Different attempts have been applied to fabricate SnS-based p-n junctions. However, reported efficiency in conversion energy of SnS-based solar cells is relatively smaller than for other solar cells based on compound semiconductors, such as  $CdTe$ ,  $Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGS) [21]. 1.3% efficiency was reported for SnS-based solar cells, obtained for a heterostructure consisting of a  $CdS$  layer grown by vacuum evaporation and an SnS layer synthesized by spray pyrolysis [22].

Nevertheless, composing from cheap and non-toxic elements, it makes SnS a potential substitute of such absorbents as  $Cu(In,Ga)Se_2$  in form of CZTSSe [20] and CZTS [23] with promising results (8.6% and 5% respectively), as was mentioned above.

Indeed, the role of n-type junction of oxides and sulfides of metals ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $PbS$ ) was shown. Among variety of nanostructures (particles, nanodots, nanorods and etc.) SnS-based junctions have exhibited some guarantees. For example, authors [24] have synthesized SnS on spherical  $TiO_2$  with mesoporous rough surface by a modified chemical bath route, and 2.8% conversion efficiency of SnS/ $TiO_2$  inorganic-organic



**Figure 1.15:** The structure of BHJ solar cells (a) and corresponding cross-section image (b). Below: corresponding  $J-V$  characteristics with efficiency 4.36% [26].

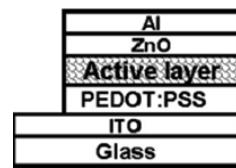
heterojunction solar cells HSCs was obtained ([Figure 1.14](#)).

Combination of p-SnS with n-ZnO was also presented by [25] as alternative way for cheap solar cell production. Deposited by pulse-bias electrodeposition thin-film heterojunction is demonstrated smaller conversion efficiency of magnitude 0.01%.

The next device with n-type Zn(O,S)-based buffer layer has shown better certified total-area record efficiency of 2.04% and an efficiency of 2.1% with  $Zn_{1-x}Mg_xO$  buffer layers. Such device was optimized by depositing  $SnO_2$  at the SnS/Zn(O,S):N interface using atomic layer deposition (ALD) ([Figure 1.15](#)). The authors discovered that oxidization treatment of SnS surface by an exposure 7.5 Torr of  $H_2O_2$  vapor at 120°C could significantly increase the characteristics of cell as shown in [Figure 1.15](#) [26].

Indeed, junction n-type  $SnS_2$ /p-type SnS involving non-toxic semiconductor prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has been also reported by [27], although rather small photovoltaic effect has observed.

The next hybrid solar device has fabricated using 33 wt.% of SnS/SnO with MDMO-PPV as the active layer in [28]. The cell structure is schematically shown in [Figure 1.16](#). These solar cells had better performance than devices with MDMO-PPV:SnS as the active layer in terms of the higher efficiency of electron transport in SnS/SnO nanostructure, than that in Sn.



[Figure 1.16](#): The structure of BHJ solar cells based on  $SnS_2$ / $SnS$  junction [28].

## CHAPTER TWO

### MATERIALS AND METHODS

The single-source precursors (SSP) define some intrinsic advantages over the multi-source synthetic routes, such as the easier handling with reduced toxicity risks and contamination during synthesis. In addition, such precursors already contain the sulfur and the tin needed for the further film formation. The work-up procedures are simple in the case of thermal decomposition of SSP, as organic bi-products can be easily removed by thermal decomposition of complexes containing Sn–S bond(s) and resulting in SnS formation [29].

#### 2.1. Synthesis route of tin precursor through as-dissolved solution

Synthesis routes through dissolution of pure metal precursor at high concentrations in primary amine-dithiol system at room temperature and ambient conditions have been very recently reported [30]. Moreover, the dissolution of metal chalcogenides in a binary solvent mixture of ethylenediamine with alkanethiols has been reported elsewhere [31]. We choose the first approach, and explored additional reaction parameters in terms of concentrations and applied dithiols as well as primary amines. High purity powder of elemental Sn (99.99%) was dissolved in a solvent mixture of subsequently added 1,2-Ethanedithiol (EDT) and butylamine ( $\text{BuNH}_2$ ) (vol. ratio 1:1) and stirred after within 3 days. The reaction was performed in an Ar-filled glovebox with water and oxygen level <0.1 ppm.

The concentration of initial solution was investigated with the parameters shown in [Table 2.1](#).

[Table 2.1](#): Initial conditions for Sn-containing solution preparation

Concentration	0.2 M	0.4 M	0.8 M
Sn	124 mg (1.04 mol)	271.6 mg (2.28 mol)	631.1 mg (5.3 mol)
EDT	3 mL	2.8 mL	3.3 mL
Butylamine	3 mL	2.8 mL	3.3 mL

#### 2.2. Solar cells fabrication

##### 2.2.1. SnS-based solid state solar cells fabrication

###### 2.2.1.1. Contacts creation, substrates preparation

The FTO substrates were locally covered with a scotch to protect the underlying FTO. The rest of the FTO was covered with Zn powder dispersing in DI water. Some droplets of concentrated HCl were added to etch FTO layer. Then the substrates were ultrasonically cleaned in deionized water with soap, deionized water, acetone and ethanol for 10 min followed by rinsing in deionized water between each step, and dried after all under Ar flow. In the next step, substrates were UV/O<sub>3</sub>-irradiated during 20 minutes.

### **2.2.1.2. Electron transport material preparation**

A TiO<sub>2</sub> compact layer was prepared from a solution containing 1 mL of ethanol and 76 µL of acetylacetone. Due to the exothermic reaction 130 µL titanium isopropoxide was added dropwise with constant stirring. The dense compact layer of TiO<sub>2</sub> was deposited onto FTO-substrates via spin-coating approach at 3000 rpm for 30s. The electrodes were annealed after at 500°C for 30 min.

### **2.2.1.3. SnS spin-coating**

The initial precursor solution (preparation is described in *2.1 section*) was deposited on TiO<sub>2</sub> covered FTO substrates by spinning with at 800 rpm for 30-40 sec 2–3 cycles and then followed by an annealing at 300°C. All processes were performed in glove box under Ar atmosphere.

## **2.1.2. SnS based sensitized solar cells (SSC) fabrication**

### **2.1.2.1. Device fabrication**

Commercial substrates with 4 µm and 20 µm mesoporous TiO<sub>2</sub> on FTO were preliminary activated at 450°C in an oven. NiO layer were deposited from Ni-nanoxide paste (Solaronix) onto FTO substrates via doctor-blade coating with gap 2 mm and sintering at 400°C for 30 min.

Preparation of the SnS layer was formed by immersing TiO<sub>2</sub> covered FTO substrates into tin-dithiolate solution for 2–3 hours, following annealing at 300°C for 5–10 min.

Two electrolytes with redox mediator were used for DSSC fabrication: polysulfide S<sup>2-</sup>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup> aqueous electrolyte and Co<sup>2+/3+</sup> in propylene carbonate (see below).

#### **2.1.2.1.1. FTO/TiO<sub>2</sub>/SnS/ S<sup>2-</sup>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup>/Cu<sub>x</sub>S device**

The polysulfide electrolyte solution was prepared from 0.1 M of NaOH, 1 M S and 1 M Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O in deionized water, stirred overnight at 60–70°C. A parafilm was placed on the SnS-TiO<sub>2</sub> covered FTO, serving as a spacer between the two electrodes to prevent leaking of the electrolyte.

Cu<sub>x</sub>S as a counter electrode was prepared by immersing brass plates in HCl solution at 50°C during 20 min with a rinsing step in DI water afterwards. A droplet of electrolyte was dripped on SnS-TiO<sub>2</sub> covered FTO with spacer and combined with the counter electrode. The whole device was clamped with binder clips and further investigated.

#### **2.1.2.1.2. FTO/TiO<sub>2</sub>/SnS/ Co<sup>2+/3+</sup>/Pt device**

Tris(bipyridyl) cobalt complexes-based electrolyte was prepared from sources of 0.1 M Co<sup>2+</sup> and 0.1 M Co<sup>3+</sup> (both as perchlorate salts), which were mixed together with 0.1 LiClO<sub>4</sub> in propylene carbonate and stirred for 10 min. The whole synthesis procedure of cobalt complexes is reported elsewhere [32].

A commercial Pt-counter electrode on FTO-glass (Solaronix) was previously activated at 450°C for 20 min. The two electrodes were sealed face to each other with a hot-melt film by putting on a pre-heated plate at 110°C for several seconds to let the electrodes adhere. Then the electrolyte was injected through a hole in the counter electrode employing the vacuum method: the air contained between the two electrodes was pumped out unless the electrolyte stopped bubbling, after which the inflowing air pressed the electrolyte between front and counter electrode. The hole in the counter electrode was closed with another small part of sealing film by applying heating around the hole.

### 2.1.2.2. SnS layer modification

*ZnS successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR).* The SILAR technique is based on the substrate immersion, firstly, in a cationic solution, properly rinsed in distilled water to remove not adsorbed cations. Afterwards the substrate is immersed in an anionic solution, in which the anions react with the pre-adsorbed cations forming the desired compound semiconductor and washed with distilled water. All this procedure represents one cycle leading to a monolayer of 1-3 Å [33].

The inorganic passivation route of ZnS via SILAR was reported [34]. To create a layer of ZnS on SnS a mp-TiO<sub>2</sub> coated electrode with SnS layer was dipped in 0.1 M of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution in ethanol and 0.1 M of Na<sub>2</sub>S solution, which were used as cationic and anionic sources, respectively. Three dipping cycles of mp-TiO<sub>2</sub> with SnS consequently in each solution were carried out with duration of 1 min each, followed by rinsing with ethanol between the dipping processes.

*Cation exchange.* For cation exchange with Zn<sup>2+</sup> the following route was used [35]: 0.5 M of zinc oleate was prepared (3:1=oleic acid:ZnO) in 8 ml of ODE. The substrates were dipped in this solution and heated at 50–150°C for 10 min.

## 2.3. Materials characterization

### 2.3.1. X-ray diffraction

The X-ray diffraction spectra of the samples were recorded using a Philips PW-1710 diffractometer with Cu-Kα radiation in the 2-theta range of 10 to 130 degrees. For X-ray measurements Si substrates were cleaned and UV-irradiated, after which they were dipped into a solution of aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) (50 mM, 10ml) in dry toluene (10 ml) for 12 hours under Ar atmosphere. Then, the resultant modified substrates were rinsed with toluene. SnS synthesis on the modified Si-substrates was performed via simple drop-casting and heating on a hot-plate (300°C).

### 2.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

Scanning Electron Microscope (SEM, FEI Nova NanoSEM) was used for the morphology characterization. Equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) the elemental composition of the samples was also investigated.

## **2.4. Characterization of the obtained SnS-based solar cells**

### **2.4.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)**

Surface top view and cross-section images of the samples as well as elemental composition were obtained using the same equipment as described above.

### **2.4.2. $I-V$ measurements**

For photovoltaic measurements the irradiation source was AM1.5G Newport 74125 Cornerstone 260 solar simulator using a mercury-xenon light source. Current–voltage characteristics, fill factor and power conversion efficiency were measured via a computer controlled electrometer (Keithley SMU 2400).

## CHAPTER FOUR

### Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Тема настоящей выпускной квалификационной работы – «Исследование молекулярных прекурсоров для получения абсорберов солнечных батарей на основе сульфида олова».

Использование сульфида олова в современном производстве обусловлено обладанием специфических оптических и полупроводниковых свойств. Рассматриваемый объект характеризуется огромным потенциалом в качестве абсорбера в фотovoltaических устройствах, широко распространен в природе и экологически безопасен.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» в рамках данной ВКР является анализ ее перспективности и успешности, а также разработка принципов и механизма управления научно-исследовательским проектом.

#### 4.1. Предпроектный анализ

##### 4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

В данном разделе был проведен анализ целевого рынка и его сегментирование. При успешной реализации существующего проекта предполагаемый сегмент рынка связан с внедрением и реализацией фотovoltaических элементов на основе SnS абсорберов. На [Рисунке 4.1](#) приведена карта сегментирования по реализации солнечных батарей. В качестве параметров сегментирования были выбраны уровень дохода потребителей и их локализация по Евразийскому континенту. Результирующий выбор критериев основан на ныне существующей тенденции развития фотovoltaики и обусловлен огромной разницей в использовании фотоэлементов в зависимости от географического местоположения и климатических условий. Видно, что реализуемый проект следует ориентировать на отечественный сектор потребителей со средним и низким уровнем дохода, который в настоящее время характеризуется крайне низкой конкурентоспособностью.

		Месторасположение		
Уровень дохода		европейские страны	РФ	азиатские страны
	Высокий			
	Средний			
	Низкий			

[Рисунок 4.1:](#) Карта сегментирования рынка по реализации

## 4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Более детальный анализ конкурентов с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения приведен в [Таблице 4.1](#). На территории России функционируют наиболее крупные производства солнечной индустрии, такие как в Краснодаре (компании «Солнечный ветер» и «Сатурн»), в Рязани (Рязанский завод металокерамических приборов) и в Новочебоксарске (ООО «Хевел»).

[Таблица 4.1](#): Оценочная карта для сравнения конкурентных разработок

Критерий оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	Б <sub>к3</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0.1	5	5	5	0.5	0.5	0.5
2. Энергоэкономичность	0.1	5	4	4	0.5	0.4	0.4
3. Простота эксплуатации	0.1	5	5	5	0.5	0.5	0.5
4. Функциональная мощность	0.1	5	3	4	0.5	0.3	0.4
5. Надежность	0.1	5	4	4	0.5	0.4	0.4
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0.2	5	4	5	1	0.8	1
2. Уровень проникновения на рынок	0.1	5	3	4	0.5	0.3	0.4
3. Цена	0.1	3	4	4	0.3	0.4	0.4
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0.1	5	5	3	0.5	0.5	0.4
<b>Итого</b>	<b>1</b>				<b>4.8</b>	<b>4.2</b>	<b>4.4</b>

На основе анализа конкурентных технических решений, производство фотовольтаических элементов базируется в основном на моно-, поликристаллическом кремнии с характерными непрямыми переходами в запрещенной зоне. Однако в условиях конвертации солнечного света использование таких полупроводников является менее эффективным в сравнении с полупроводниками с прямыми переходами в запрещенной зоне. Объектом разрабатываемого научного проекта является сульфид олова, который, являясь экологически безопасным, может позволить увеличить показатели фотоэлементов, благодаря высокому коэффициенту оптического поглощения, прямым переходам в запрещенной зоне. Также, благодаря тонкопленочной технологии, такие панели обуславливают простоту установки, а за счет полупрозрачности позволяют размещение непосредственно на окнах, экономя рабочее пространство,

## 4.1.3. SWOT-анализ

Первый этап SWOT-анализа, описывающий сильные и слабые стороны существующего проекта, приведен в виде матрицы SWOT в [Таблице 4.2](#).

[Таблица 4.2:](#) Матрица SWOT

Сильные стороны научно-исследовательского проекта	Слабые стороны научно-исследовательского проекта
C1.Использование экологически безопасных материалов. C2.Простота синтеза рассматриваемого объекта, не требующего дорогостоящего оборудования. C3.Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. C4.Экономичность и энергоэффективность технологии. C5.Улучшенные показатели фотомодулей на основе сульфида олова.	Сл1.Проект находится на стадии разработки и не адаптирован для производства. Сл2.Нестабильность политической и экономической ситуации в стране. Сл3.Большой срок поставок материалов и комплектующий, используемые при проведении научного исследования. Сл4.Цены.
Возможности	Угрозы
B1.Спрос на новые технологии, продукт. B2.Появление дополнительного финансирования для дальнейших разработок. B3.Развитие и реализация до производственного уровня.	У1.Отсутствие законодательной поддержки государства. У2.Развитая конкуренция технологий производства. У3.Ограничения на экспорт технологий. У4.Угроза новых конкурентов. У5.Снижение бюджетного финансирования.

Анализ соответствия сильных и слабых сторон проекта с его возможностями и угрозами приведен в [Таблице 4.3–4.4](#).

[Таблица 4.3–4.4:](#) Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	0	0	+	+
	B2	0	0	-	+	+
	B3	-	-	-	+	+
		У1	-	-	-	+
Угрозы для проекта	У2	0	0	+	+	+
	У3	-	-	-	-	-
	У4	+	+	+	+	+
	У5	-	-	-	-	-

		Слабые стороны проекта			
Угрозы для проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	-	+	-	+

	У2	-	-	-	0
	У3	-	+	+	+
	У4	+	-	-	0
	У5	+	+	0	+
<b>Возможности проекта</b>	B1	-	-	-	+
	B2	+	-	-	-
	B3	+	0	-	0

В рамках третьего этапа была составлена итоговая матрица на основе анализа сильных, слабых сторон настоящего проекта с потенциальными возможностями и угрозами (Таблица 4.5).

Таблица 4.5: SWOT-анализ

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b> С1.Использование экологически безопасных материалов. С2.Простота синтеза рассматриваемого объекта, не требующего дорогостоящего оборудования. С3.Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С4.Экономичность и энергоэффективность технологии. С5.Улучшенные показатели фотомодулей на основе сульфида олова.	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b> Сл1.Проект находится на стадии разработки и не адаптирован для производства. Сл2.Нестабильность политической и экономической ситуации в стране. Сл3.Большой срок поставок материалов и комплектующий, используемые при проведении научного исследования. Сл4.Цены.
<b>Возможности:</b> B2.Появление дополнительного финансирования для дальнейших разработок. B3.Развитие и реализация до производственного уровня.	<b>Стратегия:</b> Разработка фотовольтаических ячеек на основе экологически безопасных продукта с улучшенными показателями.	<b>Стратегия:</b> Доработка продукции, поиск партнеров, реклама
<b>Угрозы:</b> У1.Отсутствие законодательной поддержки государства.	<b>Стратегия:</b> Продвижение продукции с акцентированием на преимуществах и	<b>Стратегия:</b> Доработка продукции, Планирование дальнейших задач в долгосрочном и

У2.Развитая конкуренция технологий производства. У3.Ограничения на экспорт технологии. У4.Угроза новых конкурентов. У5.Снижение бюджетного финансирования.	эффективности. Снижение цен за счет увеличения объемов	краткосрочном периоде
---	---	-----------------------

## 4.2. Инициация проекта

В рамках процесса инициации настоящего проекта ниже составлен устав научного проекта магистерской работы со следующей структурой:

### 4.2.1. Цели и результат проекта

В Таблице 4.6 обобщена информация по заинтересованным сторонам проекта.

Таблица 4.6: Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Руководитель проекта	Хорошие результаты по завершению проекта
Организация	Успешность выполнения проекта для повышения статуса организации
Заказчики	В случае успешной реализации проекта ожидание высокого качества и эффективности выпускаемой продукции, технологии

Далее разработана иерархия целей проекта и критерий достижения целей, которая приведена в Таблице 4.7.

Таблица 4.7: Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследование молекулярных абсорберов солнечных батарей на основе сульфида олова
Ожидаемые результаты проекта:	Увеличение эффективности фотовольтаических модулей на основе SnSабсорберов
Критерии приемки результата проекта:	Улучшенные фотовольтаические показатели смоделированных солнечных ячеек на основе SnSабсорберов
Требования к результату проекта:	<p><b>Требование:</b></p> <p>Литературный обзор по существующим достижениям, проблемам в области фотовольтаики.</p> <p>Синтез Sn-содержащего прекурсорного раствора, структурный, фазовый анализ SnScлоев.</p>

	Разработка разного типа солнечных ячеек на основе сульфида олова, сравнение эффективности, результатов
--	--

#### 4.2.2. Организационная структура проекта

Следующим этапом работы было структурирование рабочей команды, результаты которого приведены ниже в [Таблице 4.8](#).

[Таблица 4.8:](#) Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, дн.
2.	PeterReiss, заведующий лабораторией Молекулярной, Органической и гибридной электроники (INAC- SPrAM-LEMON), CEA Гренобль, Франция; Ан Владимир,  доцент кафедры наномате- риалов и нанотехн- ологии ТПУ, к.т.н.	Руководитель проекта	Реализация проекта, координация деятельности участников проекта	73
3.	Дронова Мария Владимировна, магистрант ТПУ	Исполнитель по проекту	Выполнение работы по проекту	100
ИТОГО:				173

#### 4.2.3. Ограничения и допущения проекта

Ниже составлена таблица по ограничениям и допущениям в процессе выполнения научного проекта.

[Таблица 4.9:](#) Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	Использование химикатов, сопутствующих

	материалов в условиях лаборатории в свободном доступе. В процессе проекта осуществлялся заказ отсутствующих и необходимых химикатов.
Источник финансирования	СЕА, Гренобль, Франция
Сроки проекта	15/02/26 – 14/06/16
Прочие ограничения и допущения*	Часы нахождения в лаборатории (лимит) – 8.00–20.30. Сверхурочная работа не оплачивается.

### 4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

#### 4.3.1. Иерархическая структура работ проекта

Детализация структуры проделанной работы приведена в виде схемы на Рисунке 4.2.



Рисунок 4.2: Иерархическая структура работ по проекту

#### 4.3.2. Контрольные события

Ключевые события и результаты, полученные в процессе работы над проектом сведены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10: Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1.	Литературный обзор	01/03/16	Отчет
2.	Синтез Sn-содержащего раствора	10/03/16	Отчет

3.	Нанесение покрытий на ITO-подложки методом центрифугирования с последующим отжигом	16/03/16	Отчет
4.	Модификация ITO-подложек APTMS/MPTMS	20/03/16	Отчет
5.	Нанесение покрытий на ITO-подложки, модифицированные APTMSметодом центрифугирования с последующим отжигом	23/03/16	Отчет
6.	Рентгенофазовый анализ и интерпретация результатов	30/03/16	Отчет
7.	Изготовление электролит содержащих солнечных ячеек на основе SnS (электролит – полисульфид )	04/04/16	Отчет
8.	Фотовольтаические измерения солнечных ячеек	08/04/16	Отчет
9.	Сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	15/04/16	Отчет
10.	Создание барьераного защитного слоя между SnS и электролитом методом SIIARи катионным обменом	27/04/16	Отчет
10.	Изготовление электролит содержащих солнечных ячеек на основе SnS (электролит Со-комплекс)	04/05/16	Отчет
10.	Изготовление тонкопленочных солнечных элементов на основе SnS	15/05/16	Отчет
11.	Фотовольтаические измерения солнечных ячеек	20/05/16	Отчет

### 4.3.3. План проекта

Линейный график научного проекта приведен ниже.

Таблица 4.11: Календарный план проекта

Этапы	Название	Длительность, дни	Начало работ	Окончание работ	Состав участников
Управление	Разработка плана	10	15/02/16	13/05/16	P. Reiss

проектом	действий				
	Совещание	20	20/02/16	13/05/16	P. Reiss
Реализация	Теоретические и экспериментальные исследования (синтез, характеристизация)	60 14	15/02/16	20/06/2016	Дронова М.В. P. Reiss
	Анализ результатов	20 20	20/04/16	12/05/16	Дронова М.В. P. Reiss
Составление отчета	Оформление пояснительной записки проекта	20	12/05/16	02/06/16	Дронова М.В.

Для удобства построения графика с помощью **диаграммы Ганта**, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;  $T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;  $k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяли по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{366}{366 - 119 - 27} = 1.7,$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;  $T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;  $T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

Таблица 4.12: Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ										
				Февр.			Март			Апрель			Май	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Разработка плана действий	Руководитель	17		■					■			■	
2	Совещание	Руководитель	34						■		■		■	■
3	Теоретические и экспериментальные исследования	Руководитель, исполнитель	23.8 102				■■■■■	■■■■■■						
4	Анализ результатов	Руководитель, исполнитель	34 34							■■■■■	■■■			

#### **4.3.4. Бюджет научного исследования**

В данном разделе рассматривается учет стоимости используемых материалов в процессе ВКР. Запланированные затраты по статьям объединены в [Таблице 4.13](#).

Таблица 4.13: Группировка затрат по статьям

Статы					
Сырье, материалы	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработка плата	Дополнительная заработка плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
61 208	53 216	110 724	14 180	33 848	273 176

## *Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)*

Затраты на приобретение всех видов материалов, химикатов, комплектующих изделий, используемых в процессе настоящей работы приведены в [Таблице 4.14](#).

**Таблица 4.14:** Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Олово	Sigma Aldrich, 100 мл	1	5590	5590
EDT	Sigma Aldrich, 250 мл	1	4050	4050
ITO подложки	ITOSOL30	1 уп.	118.25	11 825
FTO+TiO <sub>2</sub> 4 мкм	Solaronix, 16 pcs	1 уп.	239	4780
FTO+TiO <sub>2</sub> 20 мкм	Solaronix, 16 pcs	1 уп.	258	5150
Баллон аргона	Arcal Prime, 10m <sup>3</sup>	1 б.	17 213	17 213
Si-пластины		1уп.	2 060	10 300
Всего за материалы				58908
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				2 300
Итого по статье C <sub>m</sub>				61 208

*Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ*

Далее в Таблице 4.15 включены затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ в рамках настоящего проекта.

**Таблица 4.15:** Определение стоимости оборудования по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Дифрактометр Philips PW-1710	1	2 100 134	2 100 134
2.	Печь Nabertherm	1	52 500	52 500
3.	Сканирующий электронный микроскоп FEINovaNanoSEMi Энергодисперсионный спектрометр	1	14 438 424	14 438 424
5.	Glove-box	1	2 362 651	2 362 651
6.	Солнечный симулятор	1	645 950	645 950
7.	Измерительный прибор для J-V Keithley 2400	1	262 500	262 500
8.	Ультразвуковая ванна	1	45 530	45 530
9.	УФ/Озоночистительное устройство	1	292 944	292 944
10.	Весы	1	80 000	80 000
11.	Спин-устройство для синтеза покрытий	1	42 000	42 000

**Таблица 4.16:** Расчет амортизационных отчислений по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Срок службы, Т,дни	Время эксплуатации, t, дни	Норма амортизации	Амортизационные отчисления в год, руб.	Амортизационные отчисления на срок эксплуатации, руб.

1.	Дифрактометр Philips PW- 1710	15 лет	4	0.067	140 709	1 542
2.	Печь Nabertherm	10-15 лет	14	0.067	3 517	135
3.	Сканирующий электронный микроскоп FEINovaNano SEMi Энергодиспе рсионный спектрометр	15	3	0.067	967 374	7 951
5.	Glove-box	10 лет	60	0.1	236 265	38 838
6.	Солнечный симулятор	5 лет	7	0.2	129 190	2 478
7.	Измерительный прибор для J-V Keithley 2400	8-10 лет	7	0.1	26 250	503
8.	Ультразвуковая ванна	10 лет	7	0.1	4 553	87
9.	УФ/Озоочистительное устройство	4-5 лет	7	0.2	58 589	1 123
10.	Весы	12 лет	7	0.083	6 640	127
11.	Спин-устройство для синтеза покрытий	8 лет	30	0.125	5 250	432
	ИТОГО					53 216

#### Основная заработная плата

В настоящем разделе рассчитывалась основная заработная плата работников, участвующих в проекте ([Таблица 4.17](#)). Величина расходов по заработной плате определялась исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда.

[Таблица 4.17:](#) Расчет основной заработной платы

№ п/п	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудо- емкость, чел.-дн.	Заработка плата, приходящаяся на один чел.- дн., тыс.руб.	Всего заработка плата по тарифу (окладам),

					тыс. руб.
1.	Разработка технического задания, Выбор направления, Теоретические и экспериментальные исследования, Обобщение и оценка результатов	Научный руководитель	64	816	20 743
2.	Теоретические и экспериментальные исследования, Обобщение и оценка результатов, Оформление отчета	Инженер	100	585	14 874

Расчет основной и дополнительной заработной платы работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, осуществлялся по ниже приведенной формуле:

$$C_{зп} = З_{осн} + З_{доп},$$

где  $З_{осн}$  – основная заработная плата;  $З_{доп}$  – дополнительная заработная плата (12–20 % от  $З_{осн}$ ).

Основную заработную плату ( $З_{осн}$ ) руководителя от предприятия рассчитывали по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_{раб},$$

где  $З_{осн}$  – основная заработная плата одного работника;  $T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;  $З_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневную заработную плату определили по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d},$$

где  $З_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года;  $F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 4.18: Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель	Инженер
Календарное число дней	366	366
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни	119	119
- праздничные дни	27	27

Потери рабочего времени:	48	48
– отпуск	0	0
– невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени, $F_d$	172	172

Расчёт основной заработной платы приведён в [Таблице 4.19](#).

[Таблица 4.19](#): Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_b$ , руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб	$Z_{\text{дн}}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$ , руб.
Руководитель	20 743	0.3	0.2	1.3	13 482	816	64	52 224
Инженер	14 874	0.3	0.2	1.3	9 668	585	100	58 500

#### *Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала*

Расчет дополнительной заработной платы рассчитывали по формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}},$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0.12–0.15). Результаты по общей заработной плате исполнителей работы приведены в [Таблице 4.20](#).

[Таблица 4.20](#): Заработка исполнителей НТИ

Исполнитель	$Z_{\text{осн}}$ , руб.	$Z_{\text{доп}}$ , руб.	$Z_{\text{зп}}$ , руб.
Руководитель	52 224	7 148	59 372
Инженер	58 500	7 032	65 532

#### *Отчисления на социальные нужды*

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяли:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Общие тарифы в 2015 году составляют в ПФР — 22%, в ФСС на обязательное социальное страхование — 2,9%, в ФФОМС — 5,1%. Общий платёж в ТПУ составляет 27,1%.

[Таблица 4.21](#): Заработка исполнителей НТИ

Исполнитель	$Z_{\text{внеб}}$ , руб.
Руководитель	16 089
Инженер	17 759

#### 4.3.5. Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта была сформирована матрица ответственности ([Таблица 4.22](#)).

[Таблица 4.22:](#) Матрица ответственности

Этапы проекта	Роль/должность	Роль/должность	Роль/должность
Цели, задачи	О		
Разработка, реализация	О	И	У
Публикации, патенты, гранты		И	У
Завершение	О	И	У

#### 4.3.6. Реестр рисков проекта

Потенциальные риски проекта сведены в [Таблице 4.23](#).

[Таблица 4.23:](#) Реестр рисков

№	Риск	Потенциал ьное воздействи е	Вероят ность наступл ения (1- 5)	Влияни е риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступлени я
1	Сложнос ть технолог ии	Увеличение сроков выполнения проекта, затраты	3	3	3	Комплексны й анализ, структуриро вание результатов	
2	Неэфек тивность	Увеличение сроков выполнения проекта	3	3	3	Проведение фундаментал ьных исследований, комплексны й анализ воздействую щих факторов	Небольшой срок выполнения
3	Нехватка ресурсов	Приостанов ка эксперимен тов	2	2	2	Своевременн ое планировани е запасов	Несвоевреме нное планировани е, задержка в

							доставке поставщика ми
--	--	--	--	--	--	--	------------------------------

## CHAPTER FIVE

### Социальная ответственность

В рамках данной ВКР по теме «Исследование молекулярных прекурсоров для получения абсорбера солнечных батарей на основе сульфида олова» была проведена работа по синтезуnanoструктурных слоев из сульфида олова путем растворения гранул чистого металла Sn в органической среде амин-тиол с последующим отжигом. Рассматриваемый объект обладает огромным потенциалом в качестве абсорбера в фотovoltaических устройствах, широко распространен в природе, экологически безопасен, характеризуется высокими показателями оптических и полупроводниковых свойств.

Синтез рабочего Sn-содержащего прекурсора проводился в манипуляционной ручной камере в атмосфере аргона. Сформированные слои в конечном итоге структурировались в виде фотovoltaических ячеек по пленочному типу активного слоя и, так называемые, «ячейки, сенсибилизированные красителем» (Dye-sensitized solar cells, DSSC), включающие ионный электролит в своем составе для переноса заряда между рабочими электродами. Для дальнейшего измерения параметров полученных солнечных преобразователей использовалось оборудование с имитацией солнечного спектра в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Научно-исследовательская работа проводилась в лаборатории молекулярной, органической и гибридной электроники LEMON-CEA, Гренобль, Франция. Помещение оборудовано вытяжными шкафами для каждого работника, вентиляционной системой. Все химические компаунды рассортированы в предназначенных шкафах. Все выходы оборудованы огнетушителями, телефонами для экстренного вызова в случае пожара.

Целью разработки производственной и экологической безопасности в рамках данного проекта является анализ безопасности рабочего места с учетом всех существующих производственных факторов с последующей оценкой систем мероприятий, которые позволят максимально снизить или предотвратить возможность угрозы для жизни и здоровья человека.

### 5.1. Производственная безопасность

#### 5.1.1. Идентификация вредных и опасных факторов

Для целостного анализа вредных и опасных факторов в рамках существующего проекта ниже приведена [Таблица 5.1](#).

[Таблица 5.1](#): Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ	Факторы (ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ )		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Синтез Sn-содержащего прекурсора и nanoструктурных	– недопустимая температура воздуха рабочей зоны;	– поражение током при работе с электроприборами.	СанПиН 2.2.4.548-96; СП 52.13330.2011;

слоев SnS	– недостаточная освещённость рабочей зоны; – работа с токсичными химикатами.		ГОСТ ССБТ	12.1.038–82;
-----------	---	--	--------------	--------------

### 5.1.2. Анализ вредных факторов: параметры микроклимата, освещенность, вредные вещества

#### *Параметры микроклимата*

В СанПиН 2.2.4.548-96 приведены оптимальные и допустимые значения показателей микроклимата в производственных помещениях для работ разной категории тяжести в зависимости от периода года ([Таблица 5.2](#)).

[Таблица 5.2:](#) Оптимальные и допустимые параметры для рабочей зоны

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °C	Температура поверхностей, °C	Относительная влажность, %	Скорость движения, м/с
Холодный	Iб	21 – 23	20 – 24	40–60	0,1
Теплый	Iб	22 – 24	21 – 25	40–60	0,1

Классификация работ по категории тяжести определяется по затрачиваемой работниками энергии и приведена в [Таблице 5.3](#). Согласно представленной таблице, настоящая работа в производственном помещении относится к категории 1б.

[Таблица 5.3:](#) Классификация работ по тяжести (СанПиН 2.2.4.548-96)

Категория работ	Характеристика работ	Физические энергозатраты, Вт
Легкая (категория 1б)	Работы, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой, но не требующие систематического физического напряжения или поднятия и переноски тяжестей.	<174
Средней тяжести (категория 2а)	Работы, связанные с постоянной ходьбой, выполняемые стоя или сидя, но не требующие перемещения тяжестей	175–232
Средней тяжести (категория 2б)	Работы, связанные с переноской тяжестей до 10 кг, и ходьбой	233–290
Тяжелая (категория	Работы, связанные с систематическим	>290

3)	напряжением, в частности, с постоянным передвижением и переноской значительных (свыше 10 кг) тяжестей	
----	---	--

Рабочее место по параметрам микроклимата соответствует нормативным требованиям: на рабочем месте установлена центральная отопительная система для поддержания оптимальной температуры в холодное время года, проведена вытяжная (при работе с химикатами) и вентиляционная система в целях устранения избыточного тепла и влаги в помещении.

#### *Освещенность*

В условиях работ I-III разрядов согласно СП 52.13330.2011 предусматриваются следующие нормативные значения КЕО для производственных помещений при совмещенном освещении.

**Таблица 5.4:** Наименьшие нормативные значения КЕО для производственных помещений при искусственном, естественном совмещенном освещении

Разряд зрительных работ	Нормативные значение КЕО $\varepsilon_{\text{н}}$ , %, при совмещенном освещении	
	при верхнем или комбинированном освещении	при боковом освещении
I	3,0	1,2
II	2,5	1,0
III	2,0	0,7

Согласно нормативным требованиям для искусственного освещения следует использовать энергоэкономичные источники света с наибольшей световой отдачей и сроком службы. Применение ламп накаливания общего назначения для освещения ограничивается Федеральным законом от 23 ноября 2009 года № 261-ФЗ. С 01 января 2011 года не допускается применение для освещения ламп накаливания общего назначения мощностью 100 Вт и более.

Для создания рациональных условий светового климата рабочие места оборудованы односторонними световыми проемами, обеспечивающими наличие естественного освещения в светлое время суток, имеются люминесцентные лампы дневного освещения, создающие освещенность на рабочих местах не менее 150 лк. Количество люминесцентных ламп в каждом лабораторном отсеке приравнивается 4–5. Проходы, лестничные площадки также оснащены аварийным эвакуационным освещением для сохранения достаточного уровня света при отключении рабочего освещения.

#### *Вредные вещества*

В рамках данной работы один из основных компонентов в синтезе Sn-содержащего раствора является этандитиол ( $C_2H_4(SH)_2$ ). Этандитиол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом гнилой капусты, относится ко 2 классу опасности в соответствие со стандартом по определению степени опасности

материалов NFPA. ПДК составляет 1 мг/м<sup>3</sup> (средневзвешенная во времени концентрация для 8-часового рабочего дня и 40-часовой рабочей недели).

При работе с данным веществом может вызвать сильную головную боль и тошноту. При попадании на кожу или глаза следует немедленно промыть с большим количеством воды в течение 15 минут.

Во избежание проявления побочных эффектов и для безопасной работы с этандитиолом эксперименты проводятся в манипуляционной ручной камере в атмосфере аргона. Кроме этого, дальнейшее хранение образцов вне изоляционной камеры только в вытяжном шкафу в закрытом состоянии. При работе в лаборатории обязательным является использование средств индивидуальной защиты (перчатки, очки), спецодежду (халат).

### **5.1.3. Анализ опасных факторов: электробезопасность**

Электробезопасность электроустановок согласно ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ обеспечивается конструкцией электроустановок; техническими способами и средствами защиты; организационными и техническими мероприятиями.

К средствам защиты персонала от поражения электрическим током относятся: электрическая изоляция токоведущих частей, защитное заземление и автоматическое отключение электроустановки от сети, электрическое разделение сети, оградительные устройства, предотвращающие прикосновение/приближение к токоведущим частям электроустановок и т.д.. Использование этих средств позволяет обеспечить защиту людей от прикосновения к токоведущим частям, от опасности перехода напряжения к металлическим нетоковедущим частям, от шагового напряжения. Для профилактики электротравматизма применяют знаки безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Предупредительная сигнализация, блокировка устройств относятся также к мерам предосторожности от поражения тока в производственных помещениях.

## **5.2. Экологическая безопасность**

В процессе работы с Sn-содержащим прекурсором, нанослоев SnS синтез проводился в манипуляционной ручной камере. Выделяющиеся пары веществ с циркулирующим аргоном в таких изоляционных камерах фильтруются перед попаданием в атмосферу. Дальнейшая работа с нанослоями сульфида олова и сопутствующими органическими растворами проводилась под вытяжным шкафом. Отходы органической и неорганической природы после проведения экспериментов утилизировались в соответствующие контейнеры. Использованный Sn-дитиольный раствор дестабилизировался в концентрированной соляной кислоте для устранения неприятного запаха с последующей утилизацией в контейнеры для органических отходов.

Изложенные мероприятия по соблюдению охраны окружающей среды в рамках рассматриваемой ВКР в полной мере предусмотрены. При условии соблюдения всех вышеупомянутых правил работы с химическими веществами, утилизации отходов и т.д. вредное воздействие на окружающую среду исключено.

### **5.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

В производственных масштабах причинами ЧС являются несоблюдение правил по пожарной безопасности, техники безопасности при работе с оборудованием, с взрывоопасными веществами, а также правил эксплуатации установок, неисправность оборудования и т.п. В целях отвода избыточного тепла от электрических приборов лаборатории обеспечены системой кондиционирования и вентиляции воздуха, при работе с легковоспламеняющимися веществами каждое рабочее место оборудовано вытяжными шкафами, а также углекислотными огнетушителями у выхода из помещения. Категория помещения по пожароопасности относится к классу В (пожароопасное).

При работе на производстве планируются и проводятся в комплексе следующие основные мероприятия, направленные на защиту рабочих и служащих предприятия в условиях чрезвычайных ситуаций:

- своевременное оповещение рабочих и служащих об угрозе возникновения чрезвычайных ситуаций;
- своевременное укрытие рабочего персонала в защитных сооружениях;
- обеспечение рабочих и служащих средствами индивидуальной защиты (СИЗ);
- рассредоточение и эвакуация в загородной зоне рабочих и служащих, членов их семей;
- обучение рабочего персонала основным способам защиты и действиям в условиях чрезвычайных ситуаций [Храмцов Б.А., Болотских Т.Г., 2007].

### **5.4. Законодательное регулирование проектных решений**

Все трудовые обязательства, гарантии в вопросах обеспечения производственной безопасности регламентированы в трудовом кодексе Российской Федерации. Каждый сотрудник, специалист несет обязательства по соблюдению требований согласно федеральному законодательству и нормативных правовых актов, регулирующих управление в области безопасности жизнедеятельности.

В рамках проекта выполнялась работа в лаборатории молекулярной, органической и гибридной электроники, где проводился синтез нанослоев сульфида олова и фотовольтаических преобразователей на их основе. Работа относится к числу работ, включающих вредные условия труда, однако не предусмотрено никаких компенсаций, сокращенных дней, выдачи молока и лечебно-профилактического питания. В противоположность, выдача средств индивидуальной защиты (СИЗ), специальной одежды для предотвращения травм, приносящих вред здоровью при работе с оборудованием, обязательна и гарантирована. Инструктаж по охране труда перед приступлением к работе обязателен.

## CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

A novel SnS molecular precursor solution has been developed through the simple dissolution of elemental tin in a dithiol/primary amine mixture. Scanning Electron Microscope (SEM) with EDX was applied to investigate the morphology and elemental distribution respectively. SnS is distributed in form of nanoflakes, whereas more dense structure was observed for higher concentrated precursor solutions. In addition, X-ray analysis indicates pure orthorhombic SnS without secondary Sn(IV) containing phases, such as  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  and  $\text{SnS}_2$ , which would be detrimental for photovoltaic applications.

Two approaches were investigated for the fabrication of SnS-based solar cells: solid state cells and liquid electrolyte-containing cells. Based on an overview of energy levels for hole and electron transport materials compared to SnS, several compounds were chosen for further cell fabrication.

For the solid state SC, optimization of spin-coating process for thin layer formation was achieved. To start with, hydrophobic thiol molecules from the precursor solution rendered its deposition challenging both by spin-coating and by drop-casting on hydrophilic UV/O<sub>3</sub> treated substrates. This could be overcome by surface functionalization with APTMS or by adjusting the hydrophilic characteristics via mixing Sn-dithiolate with ethanolamine. A significant enhancement in the wetting of the substrate surface was demonstrated. In case of ethanolamine addition it was possible to increase the film thickness due to the higher viscosity of the spinning solution. Preheating of the substrates is required to facilitate solvent evaporation during the spinning process and to avoid shrinkage due to residual solvent during post-annealing.

In parallel, for liquid electrolyte SC, SnS was deposited via immersing mesoporous TiO<sub>2</sub> electrode into Sn-dithiolate solution for several hours. Promising results from photovoltaic performance were obtained on 20  $\mu\text{m}$  TiO<sub>2</sub>/SnS with polysulfide electrolyte with 0.29% efficiency and high fill factor (0.81), as well as reasonable values of  $J_{SC}$  (1.14 mA cm<sup>-2</sup>) and  $V_{OC}$  (0.32 V). However, the undesirable corrosive reaction between the polysulfide electrolyte and the SnS layer decreased the stability of the cells.

The use of Co-based electrolytes allowed achieving a significant increase of the stability of the cells although resulting in lower photovoltaic performance. By tuning three parameters: concentration of Sn-dithiolate, thickness of TiO<sub>2</sub>, and SnS surface modification by means of cationic exchange treatment with ZnS, power conversion efficiency together with current-voltage characteristics could be improved.

Concluding, the developed SnS absorbers prepared in a very simple way demonstrate promising results for photovoltaic applications. As a non-toxic and earth abundant compound SnS could be an appealing alternative to other materials used in thin film solar cells, such as CdTe or CIGS. Nevertheless, further investigation is necessary to develop high photovoltaic performance from SnS-containing SC. Further optimization of SnS films thickness and surface treatments reducing recombination processes are needed. Considering the polysulfide electrolyte in the SSC approach, additional studies of surface treatment to avoid corrosion reactions should be undertaken for the further enhancement of the photovoltaic characteristics. Moreover, in the solid-state configuration the exploration of a number of contact materials (e.g. P3HT, Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS and so on) as hole transport materials could open new perspectives.

## BIBLIOGRAPHIE

1. **J. Tong, O. Geoffrey.** New directions in tin sulfide materials chemistry // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8, №5. – P. 1089-1108.
2. **L. A. Burton.** Phase stability and composition of tin sulfide for thin films solar cells. Thesis (Doctor of Phylosophy (PhD)). *University of Bath*, 2014. – 164 p.
3. **C.D. Lokhande.** Chemical deposition of metal chalcogenide thin films // *Materials Chemistry and Physics*. – 1991. – Vol. 27, №1. – P. 1-43.
4. **A. Tanusevski.** Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition // *Semiconductor Science and Technology*. – 2003. – Vol. 18. – P. 501-505.
5. **R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy.** Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films. *Optik*. 2011, Vol. 122, –P. 2216-2219.
6. **S. E.Habas.** Low-cost inorganic solar cells: From ink to printed device // *Chemical Reviews*. – 2010. Vol. 110, №11. – P. 2216-2219.
7. **D. Perednis, L. J. Gauckler.** Thin film deposition using spray pyrolysis // *Journal of Electroceramics*. 2005. – Vol. 14, №2. –P. 103-111.
8. **F. Alam, V. Dutta.** Tin sulfide nanostructured films deposited by continuous spray pyrolysis (CoSP) technique for dye-sensitized solar cells applications // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 358. –P. 491-497.
9. **I. Carbone, Q. Zhou, B. Vollbrecht, L. Yang, S. Medling, A. Bezryadina, F. Bridges.** Pulsed CVD of Cu<sub>2</sub>S into a porous TiO<sub>2</sub> matrix // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 2011. – Vol. 29, №5. – 5 p.
10. **H. H. Park, R. Heasley, L. Sun, V. Streinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, P. Sinsermsuksakul, D. Buonassissi, R. Gordon.** Co-optimization of SnS absorber and Zn(O,S) buffer materials for improved solar cells // *Progress in Photovoltaics*. 2014. – DOI: 10.1002/pip.2504.
11. **A. F. Hepp, J. S. McNatt, J. E. Dickman.** Aerosol-assisted chemical vapor deposited thin films for space photovoltaic. [Online]. <http://rockett.matse.illinois.edu/IECEC-4-62667.pdf>.
12. **P. Kevin, D. J. Lewis, J. Raftery, M. A. Malik, P. O'Brien.** Thin films of tin sulfide (SnS) by aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) using tin dithiocarmate // *Journal of Crystal Growth*. –2015. – Vol. 415. –P. 93-99.
13. **S. Sohila, M. Rajalakshimi, C. Ghosh, A.K. Arora, C. Muthamizhchelvan.** Optical and Raman scatterinng studies on SnS nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, №19, –P. 5843-5847.

14. **Demazeau, G.** Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends // *Journal of Bioscience*. – 2010. – Vol.65, №8. –P. 999-1006.
15. **H. Tang, J. Yu, X. Zhao.** Solvothermal synthesis of novel dendrite-like SnS particles in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 460, №1-2. –P. 513-518.
16. **A. de Kergommeaux, M. Lopez-Haro, S. Pouget, J.-M. Zuo, C. Lebrun, F. Chandezon, D. Aldakov, P. Reiss.** Synthesis, internal structure and formation mechanism of monodisperse tin sulfide nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. –2015. – Vol. 137, №31. –P. 9943-9952.
17. **G. Yue, Y. Lin, X. Wen, L. Wang, D. Peng.** SnS homojunction nanowire-based solar cells // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. –P. 16437-16441.
18. **K. G. Deepa, J. Nagaraju.** Growth and photovoltaic performance of SnS quantum dots // *Materials Science and Engineering B*. – 2012. – Vol. 177, №13. –P. 1023-1028.
19. **H. Li, J. Ji, X. Zheng, Y. Ma, Z. Jin, H. Ji.** Preparation of SnS quantum dots for solar cells application by an in-situ solution chemical reaction process // *Materials Science in Semiconductor processing*. –2015. – Vol. 36. –P. 65-70.
20. **G. Laramona, S. Bourdais, A. Jacob, C. Choné, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Péré, G. Dennler.** 8.6% Efficient CZTSSe solar cells sprayed from water-ethanol CZTS colloidal solutions // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 5, №21. –P. 3763-3767.
21. **T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, K. Higuchi.** SnS thin films solar cells with  $Zn_{1-x}Mg_xO$  buffer layers // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. DOI:10.63/1.4804603.
22. **K. T. R. Reddy, N. K. Reddy, R. W. Miles.** Photovoltaics properties of Sns based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – Vol. 90, №18-19. –P. 3041-3046.
23. **G. Laramona, S. Bourdais, A. Jacob, C. Choné, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Péré, G. Dennler.** Efficient  $Cu_2ZnSnS_4$  solar cells spray coated from a hydro-alcoholic colloid synthesized by instantaneous reaction // *RCV Advances*. – 2014. – Vol. 4. –P. 14655-14622.
24. **W. Guo, Y. Shen, M. Wu, T. Ma.** Highly efficient inorganic-organic heterojunction solar cells based on SnS-sensitized spherical TiO<sub>2</sub> electrodes // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. –P. 6133-6135.
25. **M. Ichimura, H. Takagi.** Electrodeposited ZnO/SnS heterostructures for solar cells applications // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. –Vol. 47, №10. –P. 7845-7847.

26. **P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, R. G. Gordon.** Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells. *Advanced Energy Materials*. 2014, Vol. 4., 1400496. – 7 p.
27. **A. Sànchez-Juàrez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz.** Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vols. 480-481. –P. 452-456.
28. **Zh. Wang, Sh. Qu, X. Zeng, Zh. Wang.** Organic/inorganic hybrid solar cells based on SnS/SnO nanocrystals and MDMO-PPV // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, №15. –P. 4950-4955.
29. **K. N. Sharma, H. Joshi, A. K. Sharma, O. Prakash, A. K. Singh.** Single source precursor routes for synthesis of PdTe nanorods and particles: solvent dependent control of shapes // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. –P. 9344-9346.
30. **R. Zhang, S. Cho, D. G. Lim, X. Hu, E. A. Stach, C. A. Handwerker, R. Agrawal.** Metal-Metal chalcogenide molecular precursor to binary, ternary and quaternary metal chalcogenide thin films for electronic devices // *Chemical communications*. – 2016. – Vol. 52. –P. 5007-5010.
31. **P. D. Antunez, D. A. Torelli, F. Yang, F. A. Rabuffetti, N. S. Lewis, R. L. Brutchey.** Low temperature solution-phase deposition of SnS thin films // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Vol. 26. –P. 5444-5446.
32. **E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. Le Pleux, L. Hammarstrom, F. Odobel, G. Boschloo, A. Hagfeldt.** Cobalt Polypyridyl-based electrolytes for p-type dye-sensitized solar cells // *Journal of Physical Chemistry*. – 2011. – Vol. 115. – P.9772-9779.
33. **A. Abderrahmane, M. Kaddouri, M. Adnane, S. Hamzaoui.** Adsorption effect on the successive ionic layer adsorption and reaction technique // *Электронная обработка материалов*. – 2015. – Vol. 51, №6. –P. 48-54.
34. **J. Park, M. T. Sajjad, P.-H. Jouneau, A. Ruseckas, J. Faure-Vincent, I. W. Samuel, P. Reiss, D. Aldakov.** Efficient eco-friendly inverted quantum dot sensitized solar cells // *Journal of Materials Chemistry*. – 2016. – Vol. 4. –P. 827-837.
35. **H. McDaniel, N. Fuke, N. S. Makarov, J. M. Pietryga, V. I. Klimov.** An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4, №2887. DOI:10.1038/ncomms3887. – 10 p.
36. **Ch.P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm.** Synthesis and structural systematics of Ethano-1,2-dithiolato complexes // *Inorganic Chemistry*. – 1986. – Vol.25, №4. – P.428-439.
37. **Z.-Q. Lin, Y.-K. Lai, R.-G. Hu, J. Li, R.-G. Du, Ch.-J. Lin.** A highly efficient ZnS/CdS TiO<sub>2</sub> photoelectrode for photogenerated cathodic protection of metals // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, №28. –P. 8717-8723.

38. **H. N. Tsao, P. Comte, Ch. Yi, M. Gratzel.** Avoiding diffusion limitations on cobalt(III/II)-Tri (2,2'-Bipyridine)-based dye-sensitized solar cells by tuning the mesoporous TiO<sub>2</sub> film properties // *ChemPhysChem.* – 2012. – Vol.13, №12. – P.2976-2981.
39. **V. Jovanovski, V. Gonzalez-Pedro, S. Gimenez, E. Azaceta, G. Cabanero, H. Grande, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, J. Bisquert.** A sulfide/polysulfide-based ionic liquid electrolyte for quantum dot-sensitized solar cells // *Journal of American Chemistry Society.* – 2011. – Vol. 133. –P. 20156-20159.

## PUBLICATIONS

**V.An, M. Dronova, A. Zaharov.** Optical and AFM studies on p-SnS thin films deposited by magnetron sputtering // *Chalcogenide Letters.* – 2015. – Vol.12, №9. – P. 483-487.