

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 54885 B1**
- (43) Date de publication : **31.08.2023**
- (51) Cl. internationale : **B82Y 30/00; B82Y 40/00; H01L 31/18; H01L 51/00; H01L 51/42; H01L 51/46; H01L 51/48; H01L 51/42; H01L 51/44**
-
- (21) N° Dépôt : **54885**
- (22) Date de Dépôt : **10.11.2021**
- (71) Demandeur(s) : **Université Mohammed V - Rabat, Avenue des Nations Unies, Agdal, bp 8007 NU, 10000 RABAT (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Moatassim Hajar ; Mounkachi Omar ; Zaari Halima ; El Kenz Abdellah ; Benyoussef Abdellah ; Loulidi Mohammed**
- (74) Mandataire : **Kartit Zaid**
-
- (54) Titre : **Nouveau matériau hybride, non toxique, performant pour l'application photovoltaïque**
- (57) Abrégé : L'invention concerne la proposition d'un nouveau matériau hybride, non toxique et performant pour l'application photovoltaïque. Ce matériau CH₃NH₃TiP₃ présente des propriétés uniques, et résout à la fois le problème de la toxicité et de la stabilité des pérovskites hybrides. CH₃NH₃TiP₃ utilisé comme une couche absorbante dans les cellules solaires, pourra présenter une concurrence pour les cellules solaires à base de pérovskite hybride ou de silicium.

Abrégé

L'invention concerne la proposition d'un nouveau matériau hybride, non toxique et performant pour l'application photovoltaïque. Ce matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ présente des propriétés uniques, et résout à la fois le problème de la toxicité et de la stabilité des pérovskites hybrides. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ utilisé comme une couche absorbante dans les cellules solaires, pourra présenter une concurrence pour les cellules solaires à base de pérovskite hybride ou de silicium.

.

**Titre : Nouveau matériau hybride, non toxique, performant pour
l'application photovoltaïque**

Description

Domaine de l'invention :

La présente invention a pour objectif la proposition d'un nouveau matériau hybride non toxique, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$, pour l'application photovoltaïque. Ce matériau révèle un caractère semi-conducteur et se constitue d'éléments non toxiques à faible coût. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ présente des propriétés physiques spécifiques qui peuvent être utilisées dans des nombreux domaines technologiques et pourra présenter une révolution pour les applications photovoltaïques.

L'art antérieur :

La conversion de l'énergie solaire en courant électrique pour limiter l'utilisation des éléments fossiles est l'objectif de notre travail. C'est ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque qui a été découvert en 1839 par Alexandre Edmont Becquerel et qui nécessite l'utilisation des matériaux semi-conducteurs pour avoir cette conversion. Depuis 2012 les matériaux pérovskites hybrides organiques inorganiques ont gagné une grande attention en domaine des cellules solaires dû au propriété qu'ils présentent dans différentes applications et spécialement en photovoltaïque et qui ont fait l'objet de plusieurs brevets en cite JP2014056962A. La formule générale de ces pérovskites hybrides est ABX_3 où A présente le cation organique, B le cation métallique et X l'anion halogénure. Le premier matériau pérovskite hybride découvert était le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et qui présentait un rendement de 2.2%¹, avec le remplacement du brome (Br) par l'iode (I) le rendement a augmenté à la valeur de 3.8%². La diversité structurale et les propriétés optiques fascinantes que présentait le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tel que son large coefficient d'absorption en visible a fait déclencher l'explosion de la recherche sur ces cellules solaires à base de pérovskite hybride, la chose qui a permis d'atteindre un rendement de 25% en quelque années³. Ces matériaux hybrides présentaient aussi de nombreux avantages tel que le faible coût de leur fabrication et la possibilité d'augmenter leur rendement à travers l'utilisation de ces matériaux en cellule tandem. En revanche ces cellules contiennent le plomb (Pb) qui est toxique et présentent aussi une instabilité contre l'ultraviolet, l'humidité et l'oxygène. Cela bloque la commercialisations de ces cellules photovoltaïques à pérovskites. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de remplacer le plomb par d'autres éléments non toxique sur l'efficacité des cellules solaire. Le remplacement du Pb

par les éléments de la même colonne tel que le Sn et le Ge ont démontré une efficacité inférieure à celle du Pb d'une valeur de 0.6% pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ et 6.63% pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ⁴⁵. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ démontre une instabilité de la structure dû à l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} . Ce problème de stabilité a été amélioré par le remplacement à la fois du plomb Pb et du cation organique CH_3NH_3 ce qui a permis d'augmenter le rendement du Sn en pérovskite hybride à 13.24%⁶ est qui présente jusqu'à maintenant le rendement le plus élevée trouvé pour les pérovskites hybrides sans plomb. Les études ont démontré aussi que la majorité des métaux de transitions utilisées pour remplacer le Pb ont donnés un gap nul. D'autres travaux ont proposé des structures à double pérovskite qui ont fait l'objet du brevet US20170194101A1, ces matériaux à doubles pérovskites ont démontré une bonne stabilité, mais moins de performance en application photovoltaïque. Malgré les efforts qui ont été fait aucun des éléments qui ont été utilisés pour remplacer le Pb n'ont démontré une efficacité plus élevée que la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Dans ce cadre en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité nous proposons dans cette invention un nouveau matériau semi-conducteur, hybride, non toxique et qui présente des propriétés meilleures que la pérovskite hybride à base du plomb. Ce matériau pourra démontrer une révolution dans le domaine photovoltaïque et pourra aussi être utilisé dans de nombreux autres domaines technologiques comme en optoélectroniques, lasers et diodes électroluminescentes. Ce matériau hybride résout à la fois le problème de la toxicité et de la stabilité des cellules solaire à base des pérovskites hybrides à plomb.

Ce matériau hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ proposé dans le cadre de cette invention présente des propriétés très nécessaires pour l'application photovoltaïque.

Les paramètres essentiels qui caractérisent le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ sont :

- Le caractère semi-conducteur à gap directe
- Une forte absorption qui couvre la totalité du spectre visible
- Une masse effective des électrons et des trous qui est petite
- Une mobilité des électrons et des trous élevés

Description des figures et tableaux :

- **Le tableau 1** Donne la charge et l'état d'oxydation de chaque élément du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$
- **Le tableau 2** Représente la valeur de gap calculer par l'approximation Vdw et HSE et la masse effective des électrons et trous calculer aussi par les deux approximations
- **La figure 1** Représente la structure triclinique du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$. La structure triclinique est constituée de deux couches répétitives. La première couche est composée de la molécule organique CH_3NH_3 (MA) et la seconde couche est constituée de la partie inorganique TiP_3 où le titane fait une liaison avec deux phosphores, chaqu'un d'eux est lié à deux autres atomes de phosphore.
- **Figure 2** Montre le partiel phonon densité du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$. Le calcul du phonon montre trois branches principales. Les modes les plus bas du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ montrent des fréquences imaginaires très faibles ce qui signifie que le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ peut être synthétisé expérimentalement.
- **La figure 3** Montre la structure de bande du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ calculé par l'approximation (a) Vdw et (b) HSE. La structure de bande illustrée sur la figure 3 montre que ce matériau présente un comportement semi-conducteur avec un gap direct suivant la direction gamma de la zone de Brillouin. Le gap donné par l'approximation Vdw est de 0.5 eV tandis que celui calculé par l'approximation HSE est de 1.4 eV.
- **La figure 4** Représente la densité partielle du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$. La densité partielle démontre que le minimum de la bande de valence et le maximum de la bande de conduction sont principalement constitués par l'orbitale P du phosphore partiellement hybridée avec l'orbitale d du titane.

La figure 5 Montre le coefficient d'absorption du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$. L'imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption calculer pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ couvre tout le spectre visible et présentent une forte augmentation par rapport au matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Description de l'invention

Cette invention a pour objectif la proposition d'un nouveau matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ concurrent pour utilisation en tant que couche absorbante dans les cellules solaires ainsi que dans d'autres applications. Ce matériau semi-conducteur résout à la fois le problème de la stabilité

et de la toxicité des pérovskites hybrides. L'énergie de formation de ce matériau qui est de -55.25 eV est négative montrant que le composé formé est stable dynamiquement. L'étude du spectre des phonons de ce matériau montre une absence des fréquences imaginaires ce qui signifie qu'il est stable thermodynamiquement. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ est préparé par voie hydrothermale en mélangeant, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-HCl}$, Ti poudre et H_3PO_4 qui sont utilisés comme des précurseurs. Ils sont pesés en quantités stœchiométriques, mixés dans l'eau distillée, chauffés à 363 K, puis refroidis à température ambiante. Cependant, afin d'améliorer ou de contrôler les propriétés du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$, ce dernier peut être dopé par des métaux de transition et/ou des terres rares. Ce dopage peut être aussi utilisé afin d'adapter les propriétés de ce matériau pour une application spécifique. Les éléments de dopage A, B et C peuvent être introduits dans la matrice $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$, donnant la solution mixte $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{3-z}\text{C}_z$ où x, y et z présentent la concentration du dopage avec $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y < 1$ $0 \leq z < 3$. Le matériau $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{3-z}\text{C}_z$ est préparé en faisant varier la fraction $[\text{CH}_3\text{NH}_3]/[\text{A}]$, $[\text{Ti}]/[\text{B}]$ et $[\text{P}]/[\text{C}]$. La taille et la forme du matériau ou du nanomatériau $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{3-z}\text{C}_z$ peuvent varier selon la concentration des éléments constituant cette solution mixte et selon son utilisation en cas de matériau simple et/ou composite.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ cristallise dans une structure triclinique constituée de deux couches répétitives. La première couche est composée de la molécule organique CH_3NH_3 (MA) et la seconde couche est constituée de la partie inorganique TiP_3 où le titane fait une liaison avec deux phosphores. Chaque atome de phosphore est lié à deux autres atomes de phosphore. Selon la présente invention, ce matériau est constitué d'élément organique CH_3NH_3 , d'un métal de transition Ti et d'un élément non métal P. Ce matériau démontre le caractère d'un semi-conducteur à gap directe où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont principalement constitués par l'orbitale P du phosphore partiellement hybridée avec l'orbitale d du titane. Ces bandes représentent une courbure importante ce qui signifie que la masse effective des porteurs de charge est faible et donc leur mobilité est élevée. Une mobilité élevée aide les porteurs de charges à être collectés avant leur recombinaison ce qui fait augmenter le courant de court-circuit entraînant l'augmentation du rendement de la cellule solaire. Le coefficient d'absorption que représente le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ couvre tout le spectre visible et présente une forte augmentation par rapport au matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Toutes ces propriétés que démontre ce matériau proposé dans cette invention font de lui un composé challenger pour le futur photovoltaïque.

Revendications :

1. Un matériau hybride non toxique, stable thermodynamiquement composé de carbone, hydrogène, azote, titane et phosphore ayant la formule générale $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_3\text{-zC}_z$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y < 1$ $0 \leq z < 3$) dans laquelle A, B et C sont des matériaux de dopage.
2. Le matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est cristallisé dans une structure triclinique composé :
 - d'une première couche constitué de la molécule organique CH_3NH_3 (MA)
 - d'une seconde couche constituée de la partie inorganique TiP_3 où le titane fait une liaison avec deux phosphores.
3. Le matériau selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le dit matériau est préparé par voie hydrothermale en mélangeant $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-HCl}$, Ti poudre et H_3PO_4 qui sont utilisés comme des précurseurs.
4. Le matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que les réactifs dudit matériau sont pesés en quantités stœchiométriques, mixés dans l'eau distillée, chauffés à 363 K, puis refroidis à température ambiante.
5. Le matériau selon les revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il peut être dopé par des métaux de transition et/ou des terres rares, ayant la formule générale $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_3\text{-zC}_z$ où x, y et z présentent la concentration du dopage avec $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y < 1$ $0 \leq z < 3$) dans laquelle A, B et C sont des matériaux de dopage.
6. Le matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que la taille et la forme dudit matériau $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_3\text{-zC}_z$ est variable selon la concentration des éléments de dopage constituant cette solution mixte ($[\text{CH}_3\text{NH}_3]/[\text{A}]$, $[\text{Ti}]/[\text{B}]$ et $[\text{P}]/[\text{C}]$).
7. Le matériau et nanomatériaux $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_3\text{-zC}_z$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y < 1$ $0 \leq z < 3$ selon les revendications 1, 2 et 3 sont utilisables dans des composants électroniques, cellules solaires, lasers, diodes électroluminescentes.

Tableau et dessin :

Element	Charge	Oxidation state
Ti	2	+2
P₁	5.94	-1
P₂	5.99	-0.94
P₃	5.67	-0.67
CH₃NH₃	14.39	+0.61

Table 1.

CH ₃ NH ₃ /TP3	Gap (eV)	m _h	m _e
Vdw	0.5	0.15 m₀	0.067 m₀
HSE	1.4	0.17 m₀	0.064 m₀

Table 2.

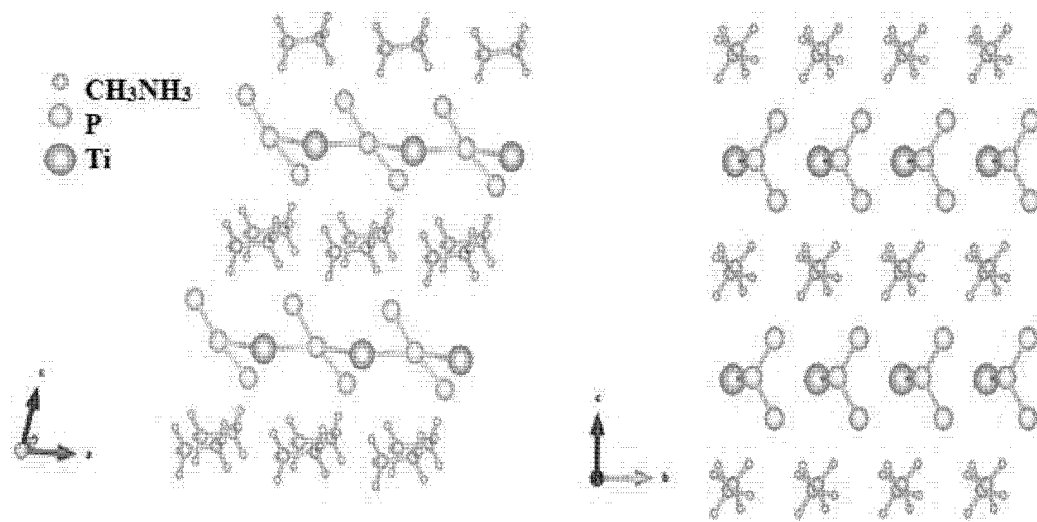


Figure 1.

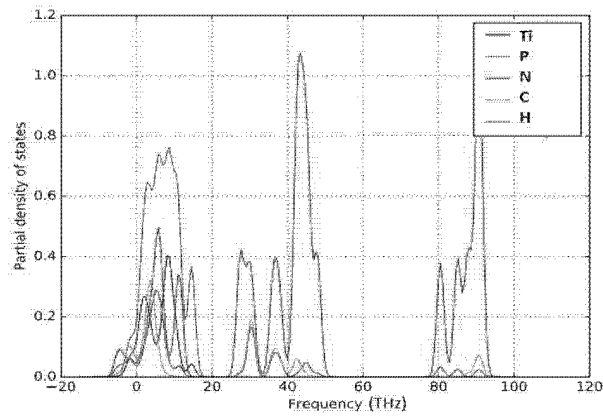


Figure 2.

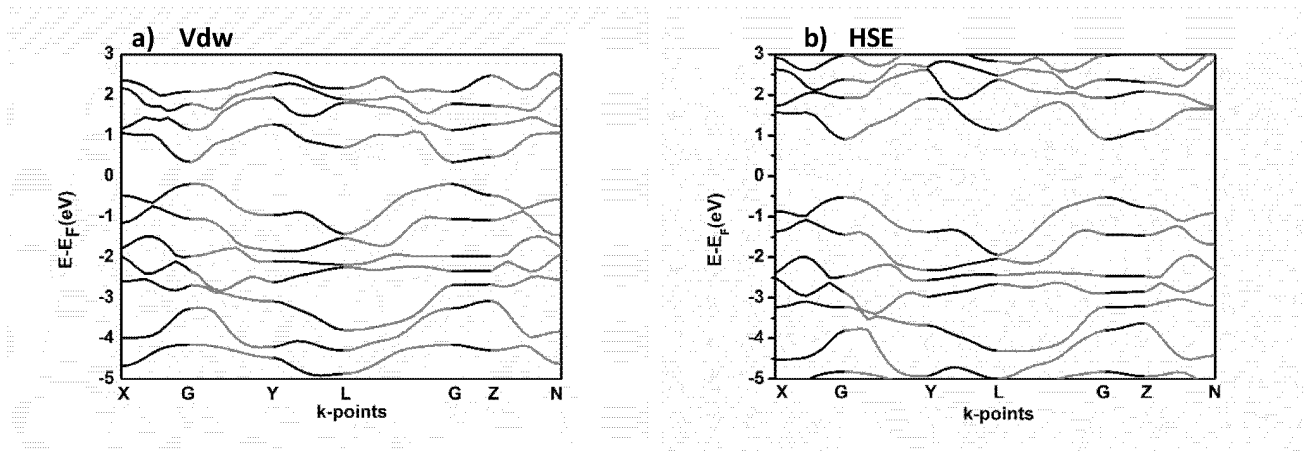


Figure 3.

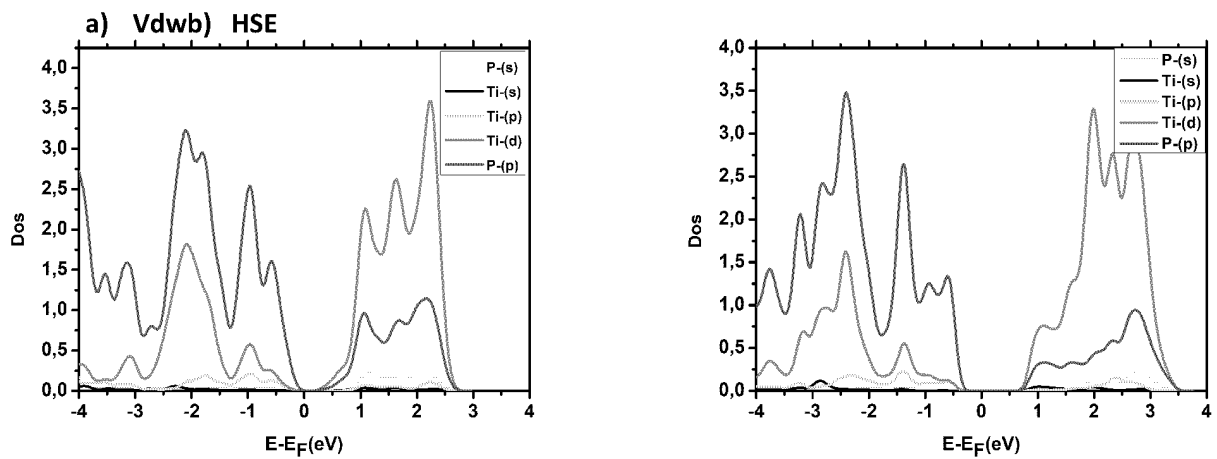


Figure 4.

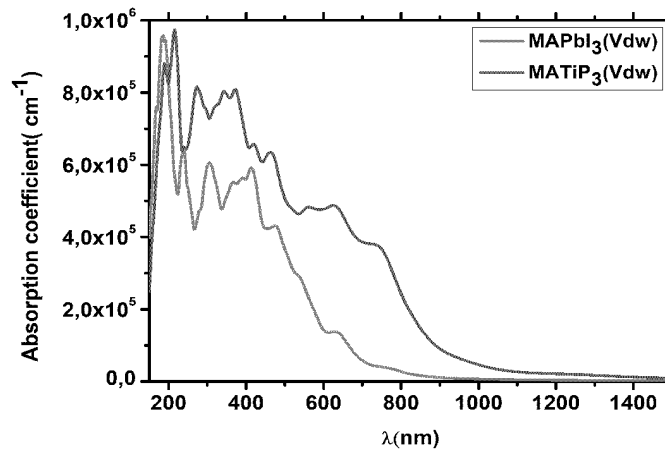
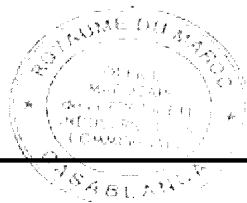


Figure 5.

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 54885	Date de dépôt : 10/11/2021
Déposant : Université Mohammed V - Rabat	
Intitulé de l'invention : Nouveau matériau hybride, non toxique, performant pour l'application photovoltaïque	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 06/12/2021
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
4 Pages
- Revendications
1-7
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01L51/00, H01L51/42, H01L51/44, H01L51/46, H01L51/48, H01L31/00, H01L31/18, B82Y30/00, B82Y40/00

CPC : H01L51/00, H01L51/42, H01L51/44, H01L51/46, H01L51/48, H01L31/00, H01L31/18, B82Y30/00, B82Y40/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN105576132A (B) • 2016-05-11 • UNIV NANJING TECH Revendications	1-7
A	CN106848064A (B) • 2017-06-13 • UNIV TIANJIN Revendications	1-7

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté**- Remarques de clarté*

L'objet des revendications 3-4 & 7 n'est pas conforme à l'article 35 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 3-4 se rapporte à une méthode de préparation du matériau objet de l'invention (revendication 1). Les revendications 3-4 doivent être rédigées sous forme de revendication « procédé ».

L'objet de la revendication 7 se rapporte à une utilisation du matériau objet de l'invention (revendication 1). Il s'agit donc d'une revendication d'utilisation.

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN105576132A (B)

D2 : CN106848064A (B)

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les caractéristiques des revendications 5-6, d'où l'objet des revendications 5-6 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue l'élaboration d'un matériau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ par voie hydrothermale.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau objet de l'invention est matériau à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ dopé.

Le problème que propose de résoudre l'invention est la fourniture d'un matériau alternatif à celui de D1.

La solution proposée par la présente invention est considérée comme inventive, étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ou D2 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), (qui utilisent une méthode hydrothermale), seuls ou combinés, lui permettant d'arriver au matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{TiP}_3$ dopé selon la formule de la revendication 1, et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet des revendications 1-7 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.