

氏 名	MD. ABDULLAH AL ASAD
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第 6 2 6 0 号
学位授与の日付	2 0 2 0 年 9 月 2 5 日
学位授与の要件	自然科学研究科 産業創成工学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)
学位論文の題目	First Principles Study on Water Intercalated Grain Boundary of Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite (水分子挿入されたヨウ化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト結晶粒界の第一原理解析)
論文審査委員	教授 鶴田 健二 教授 林 靖彦 教授 甲賀 研一郎 准教授 山下 善文
<b>学位論文内容の要旨</b>	
<p>The thesis presented here is a mainly theoretical study of structural and electronic properties of methyl ammonium lead iodide perovskite. The whole calculations and computations are done with the GGA approximations as a variant of density functional theory (DFT).</p> <p>Chapter 1 begins with background, literature review and motivational aspect regarding the present works, followed by the general discussion on the basic semiconductor physics related to solar cells which includes its types, classification, efficiencies, and so on. A brief discussion related to hybrid organic-inorganic perovskite solar cells in the presence of grain boundary with water intercalated effects is given with an emphasis as a central interest in this thesis. Finally, the description about the foundations required to understand the concepts on theoretical physics and to choose a suitable theoretical approach for our calculations is also discussed in this chapter.</p> <p>Chapter 2 includes the discussion about the bulk properties and its associated point defect analysis in orthorhombic phase of methyl ammonium lead iodide perovskite. The reaction thresholds of water molecules with surfaces of the MAPbI<sub>3</sub> tetragonal crystal are estimated by using the theoretical Nudged Elastic Band method with the DFT. A brief description of X-ray diffraction (XRD) measurement of the reaction threshold, which verifies the theoretical estimation, is also presented in this chapter.</p> <p>In chapter 3, we develop MAPbI<sub>3</sub> models with <math>\Sigma 5</math> tilt grain boundaries (GBs) and investigate the optimum structure of the GB region by systematically shifting one side of the crystal relative to the other. We then study the electronic properties of the most stable configuration and explore the GB's effects by comparing electronic charge contributions, total/partial density of states, and isosurfaces of electronic charge distributions with those in the bulk structure.</p> <p>Then in chapter 4, we focus on the investigation of water-dissociation process in the GB model. Molecular-dynamics trajectories were monitored to search for possible reaction paths of two H<sub>2</sub>O molecules in the GB with respect to variations of temperature which shows a reactive behavior with surrounding atoms. Thus, we have discovered the water dissociation mechanism with its hydrogen migration pathways which may trigger the initiation of degradation.</p> <p>The last part (Chapter 5) of the thesis presents the summary and conclusion of the research work. Some future ideas which may be explored toward performance improvement of perovskite solar cell are also described.</p>	

## 論文審査結果の要旨

ヨウ化鉛メチルアンモニウム(MAPbI<sub>3</sub>)ペロブスカイトを素材とした太陽電池は、近年、高い(最大22%)電力変換効率に達する顕著な太陽光発電(PV)性能のため、多くの関心を集めているが、空気中の水分(水)に起因する不安定性がその商業利用を阻む一つの要因となっている。特に、結晶粒界(GB)に沿った水起因劣化のメカニズムの解明は、太陽電池の長期安定性を確保する上で重要である。本学位論文の目的は、GBの基本特性とMAPbI<sub>3</sub>への水挿入の効果を調べることであり、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算により特性を理論的に解析し、実験結果などとの比較・検証も実施した。

はじめに、MAPbI<sub>3</sub>結晶中の格子欠陥ならびに水分子挿入に対する電子状態の影響を調べた所、Pb欠損による点欠陥の場合にバンドギャップ中に欠陥準位が形成されるが、その他の空孔欠陥ではそれが生じないことを見出した。また、結晶中への水分子挿入でも同様に、バンドギャップ付近の電子状態に大きな影響を与えないことが分かった。

さらに、結晶表面からの水分子挿入過程に関するエネルギー障壁を計算した結果、[100]方向からの挿入では0.6eVであるのに対し、[001]方向ではその3倍程度の高いエネルギー障壁が存在することを見出した。[100]方向に対するこの障壁値は、X線回折実験によるエネルギー閾値の評価と一致した。

次に、安定な対応粒界の一つであるΣ5(210)/[001] GBの電子状態と安定性、ならびに、GBへ挿入した水分子の解離過程の分子動力学解析を行った。その結果、水分子の解離過程が2段階の連続反応によるものであることを見出した。

これらの研究によって得られた知見は、MAPbI<sub>3</sub>ペロブスカイトの水起因の不安定性発現における微視的メカニズムの解明、従ってその防止対策に貢献できると期待される。

以上より、本論文は学術上および工学上の貢献が十分認められ、よって、本論文が博士(工学)の学位授与に値するものと判断する。