

専門科目（午後）
材料工学 A,B
物質科学創造 A,B
材料物理学 B,C

19 大修
時間 午後1時30分～午後4時

注意事項

1. 本専門科目試験には、「材料工学A・物質科学創造A・材料物理学B」（金属材料系）および「材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C」（無機材料系）の2種類の試験問題がある。志願の際に届け出た専門科目（金属材料系もしくは無機材料系）の試験問題を選択すること。
2. 問題用紙は切り離さないこと。
3. 解答用紙は「材料工学A・物質科学創造A・材料物理学B」（金属材料系）と「材料工学B・物質科学創造B・材料物理学C」（無機材料系）とに分かれている。解答は全て選択した専門科目（金属材料系もしくは無機材料系）の解答用紙に記入すること。問題用紙に解答を記入しても採点されないので、注意すること。
4. 解答用紙を提出すること。問題用紙は持ち帰ってよい。

専門科目（午後）

材料工学B

物質科学創造B

材料物理科学C

19 大修

時間 午後1時30分～午後4時

材料工学B・物質科学創造B・材料物理科学C

（無機材料系）

注意事項

1. この試験問題は、専門科目「材料工学B・物質科学創造B・材料物理科学C」の共通問題である。受験票に記載されている専門科目であることを確認すること。
2. 以下の5題 すべてについて答えよ。ただし、問題の5は、5-1と5-2のいずれか一方を選択して設問に答えよ。
3. 解答は全て専門科目「材料工学B・物質科学創造B・材料物理科学C」（無機材料系）の解答用紙に記入すること。問題用紙に解答を記入しても採点されないので、注意すること。
4. 解答は1問題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
5. 各解答用紙には必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
6. 解答用紙を提出すること。問題用紙は持ち帰ってよい。

1. ABX_3 (A, B: 陽イオン, X: 陰イオン) 化合物の中で A と B が同じ陽イオンである典型的な結晶構造にコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 型がある。以下の設問(a)と(b)に答えなさい。

(a) 以下の文章中の、①～⑩に最も適する語句、数字等を入れなさい。

コランダムの結晶構造の模式図を図 1-1 に示す。この構造では、 O^{2-} は①充填をしている。 Al^{3+} はその②間隙の3つの中の③の位置を占めている。 Al^{3+} の並んだ面は、このように空の陽イオン位置を持つため、その配列の積層方向の周期は④となる。一方、 O^{2-} の並んだ面は①充填をしているので、積層方向の周期は⑤となる。そのため、結晶構造全体は⑥層の繰り返し周期を持つことになる。下の模式図は⑦面投影図に相当し、 AlO_6 多面体同士のつながり方が良くわかる。この構造中には AlO_6 多面体同士に3種類のつながり方、⑧、⑨と⑩が存在する。

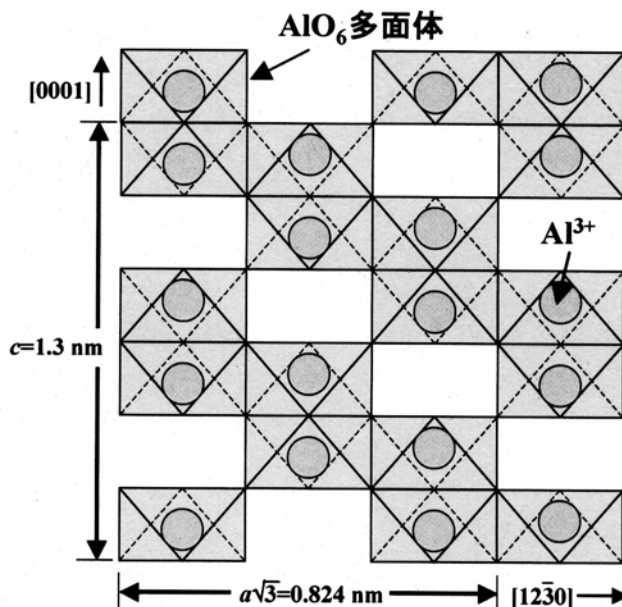


図 1-1 コランダムの結晶構造の模式図。

- (b) コランダム型の関連構造として、 FeTiO_3 型と LiNbO_3 型がある。コランダムは A, B イオンが同じ Al^{3+} であるため、空間群は $R\bar{3}c$ となるが、 FeTiO_3 型と LiNbO_3 型では A, B イオンがそれぞれ異なった秩序配列を取るため、空間群はそれぞれ $R\bar{3}$ と $R3c$ となる。 FeTiO_3 型と LiNbO_3 型の A (●印), B (○印) イオンの配列を図 1-2 の(i)～(iv)から選びなさい。

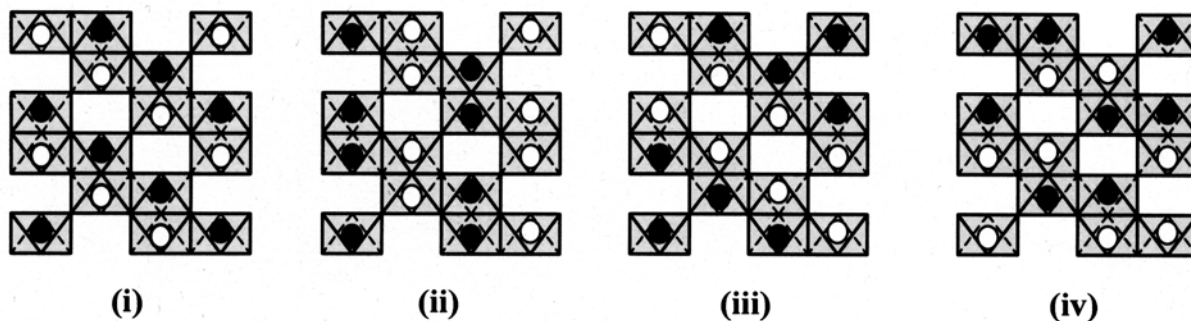


図 1-2

2. 図 2-1 は NaCl 結晶における Na^+ の自己拡散係数 D^* (○印) , および, 電気伝導度測定から求めた見かけの拡散係数 D_o (●印) の温度依存性を示したものである. 以下の設問(a)~(c)に答えなさい.

- (a) 次の文章中の①~⑩に最も適する用語, 記号等を入れなさい.

イオン性結晶中に生成する欠陥では, 質量作用の法則とともに, 欠陥の有効電荷の総和が 0 となる ① 条件が成立する. また, 拡散係数とイオン導電率の間には, 一般に ② の関係が成立する.

イオン性結晶を高温に加熱すると, 熱的励起により生成する欠陥が主要となる. このようにして生成する欠陥を ③ 欠陥と呼ぶ. AgCl は, Ag^+ が格子間位置を占める ④ 型の欠陥を持つ. 一方, NaCl は, ⑤ 型の欠陥を持ち, Na^+ の拡散は ⑥ 機構で進行する.

低温では, 熱的に励起される欠陥量が減少することから, ③ 欠陥ではなく, 不純物によって生成する ⑦ 欠陥が主要な役割を果たす. NaCl 中の不純物として Ca^{2+} を考えると, Ca^{2+} により生成する欠陥量は ⑧ に依存せずに一定である.

一般に, 欠陥が拡散するときの活性化エネルギーは, ⑨ のエンタルピーと ⑩ のエンタルピーの和になる. 図 2-1 に示すように, Na^+ の自己拡散係数の温度依存性をみると, 高温領域では直線の傾きが急であり, 低温領域では緩やかである. 高温領域での傾きから求まる活性化エネルギーは, ⑨ と ⑩ のエンタルピーの和を表し, 一方, 低温領域で傾きが緩やかな理由は, ⑨ のエンタルピーが無視できるほど小さいことによる.

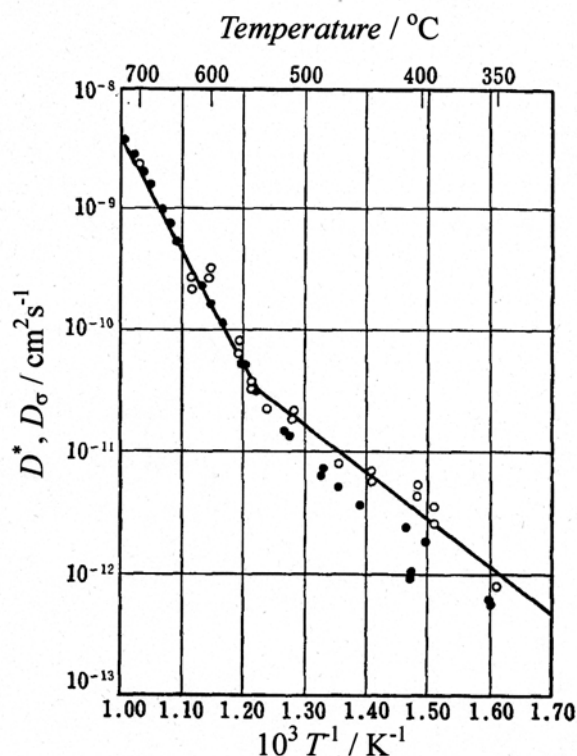


図 2-1 NaCl 中の Na^+ の自己拡散係数 D^* (○印) と電気伝導度から求めた見かけの拡散係数 D_o (●印) の温度依存性

[D. Mapother, et al., J. Chem. Phys., 18, 1231 (1950)]

- (b) NaCl 結晶に不純物として CaCl_2 が置換固溶した時の欠陥生成反応式を示しなさい. なお, 欠陥の表記には, Kröger-Vink の表記法を用いること.
- (c) NaCl 結晶中に不純物として存在する Ca^{2+} によって生成した欠陥は, 低温になると欠陥同士が会合 (association) することが知られている. 図 2-1 で, Na^+ の自己拡散係数 D^* と電気伝導度測定から求めた見かけの拡散係数 D_o を比較すると, 両者は高温領域では一致するが, 低温領域では D_o が低い値を示す. この理由について考察し説明しなさい.

3. 下記の設問(a)～(d)に答えなさい。

- (a) エネルギーギャップ $\Delta U = 1.0 \text{ eV}$ の真性半導体において、光吸収により価電子帯から伝導帯に電子を励起するには、どの波長の光を照射する必要があるか、nm 単位で答えなさい。ただし、真空中での光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ を用いること。
- (b) 真性半導体にエネルギーギャップ以上のエネルギーに相当する波長の光を照射しながら電圧を印加した。このとき起こる現象についてエネルギーバンド構造を図示して説明しなさい。
- (c) p-n 接合の接合部に光を当てたときに起こる現象について、エネルギーバンド構造を図示して説明しなさい。
- (d) GaAs のエネルギーギャップは Al を固溶させ、 $(\text{Ga, Al})\text{As}$ とすることにより広がる。図 3-1 のように GaAs の薄い層を p 型の $(\text{Ga, Al})\text{As}$ と n 型の $(\text{Ga, Al})\text{As}$ とではさみ、p 型から n 型に向かって電流を流したときに起こる現象について、エネルギーバンド構造を図示して説明しなさい。

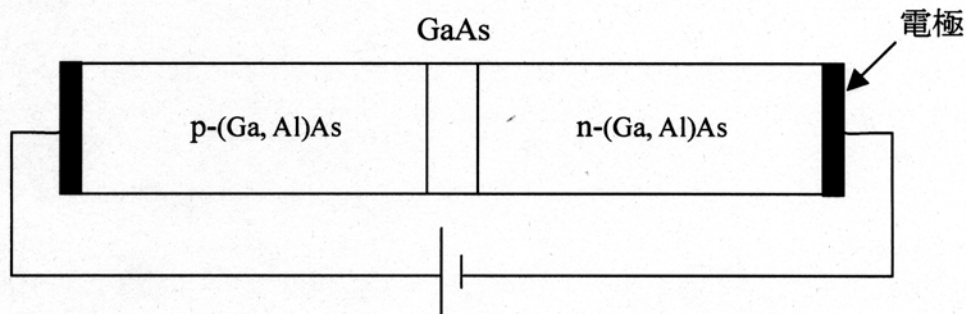


図 3-1

4. 図 4-1 に示すように、一様断面の片持梁 AB (長さ L_1 , ヤング率 E_1 , 断面二次モーメント I_1) の一端 B が剛体壁に固定され、他端 A がヒンジ(蝶つがい)を介して棒 AC (長さ L_2 , ヤング率 E_2 , 断面積 S_2 , 熱膨張係数 α_2) により拘束されている。棒 AC の一端 C はヒンジにより剛体壁に固定されている。梁 AB は水平に、棒 AC は垂直に設置され、無応力状態にあるとする。この状態で、棒 AC のみを ΔT だけ温度上昇させたところ、 y 方向に伸びが生じた。下記の設問(a)~(d)に答えなさい。

- (a) 棒 AC が片持梁 AB によって拘束されていないとき、温度上昇 ΔT による棒 AC の自由伸び λ_f を求めなさい。
- (b) A 点での拘束により、棒 AC の伸びが λ_R に抑えられた。この拘束によって棒 AC に生じる歪を求めなさい。ただし、歪は微小であるものとする。
- (c) (b) で求めた歪を用いて、梁 AB から棒 AC が受ける力 F_R を求めなさい。
- (d) 下記の式を用いて棒 AC の伸び λ_R を求めなさい。

$$y_A = \frac{WL_1^3}{3E_1I_1}$$

ここで y_A は、無拘束状態で梁 AB の A 点に y 方向の垂直荷重 W が作用したときの、A 点における y 方向変位である。

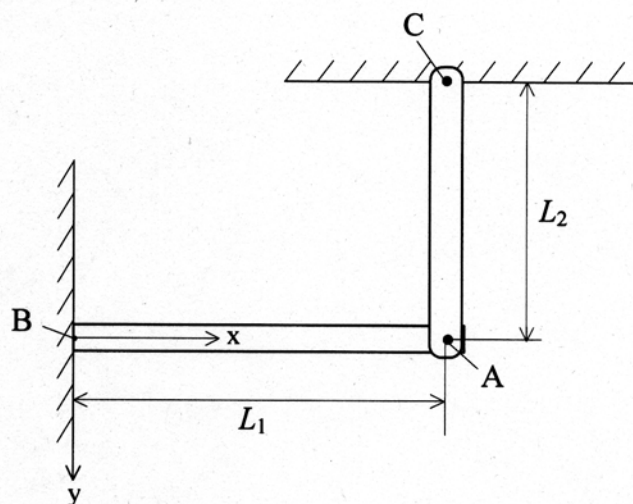


図 4-1

5. 下記の問題 5-1 と 5-2 のいずれか一方を選択して設問に答えなさい。なお、両方に解答した場合は採点されないので注意すること。

5-1. 溶液からの結晶の均一核生成に関する次の設問(a)と(b)に答えなさい。

- (a) 以下の文章中の①～⑩に最も適する用語、数式を入れなさい。ただし、ボルツマン定数は k 、温度を T (一定) とする。

溶質の濃度 (C) が、溶解度 (C_s) 以上になっている溶液から、溶質 n 分子よりなる半径 r の球状の結晶核が生成する場合を考える。このとき、 C/C_s を ① という。溶液から結晶核が生成するときの自由エネルギー変化 (ΔG_T) は、液相から固相に移るための自由エネルギー変化 (ΔG_V) と、新たな界面を生じたための界面自由エネルギー変化 (ΔG_S) とにより、結晶核の半径 r 、① C/C_s 、溶質の分子数 n 、および、結晶核の単位面積当たりの界面自由エネルギー γ_{ls} を用いて次の式で表すことができる。

$$\Delta G_T = \Delta G_S + \Delta G_V = \text{②} - \text{③}$$

さらに、溶質 1 分子の体積を V とすると、 $n = \text{④}$ となり、 ΔG_T は次式のようにになる。

$$\Delta G_T = \Delta G_S + \Delta G_V = \text{②} - \text{⑤}$$

C/C_s が一定の場合、 ΔG_T と結晶核の半径 r の関係は図 5-1 のようになる。ここで、 ΔG_T が極大値 ΔG_C を示すときの結晶核の半径を r_c とすると、 r_c と ΔG_C とは、それぞれ次の式で与えられる。

$$r_c = \text{⑥}$$

$$\Delta G_C = \text{⑦}$$

生成した結晶核の半径が r_c より小さい場合、結晶核は不安定となり、消滅する。一方、 r_c より大きいと結晶核は安定となり、⑧ 過程に移ることができる。この半径 r_c の結晶核を ⑨ という。また、 ΔG_C は結晶核生成のための自由エネルギーの障壁であり、生成した結晶核の界面自由エネルギーの ⑩ に等しい。

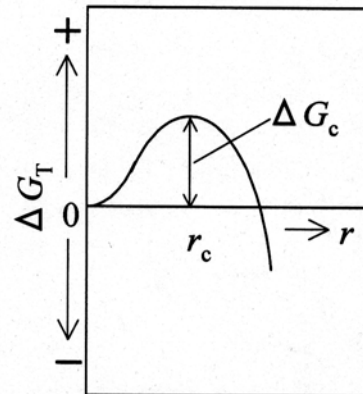


図 5-1

- (b) 図 5-1 に示した ΔG_T と r の関係が、 C/C_s の大小により、どのように変化するか図を用いて説明しなさい。

5-2. MgO 基板の上に厚さ約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の PbTiO_3 膜を析出させることを試みた。この膜について機器分析を用いて下記の(a)～(c)の測定を行いたい。それぞれ最適な機器分析方法を1つ挙げ、その測定原理について、図を用いて説明しなさい。ただし、(a)～(c)には異なる分析方法を用いること。

- (a) 析出した膜の Pb と Ti の組成比を、膜を破壊することなく測定したい。
- (b) 析出した膜はペロブスカイト相の他に、パイロクロア相を含む可能性がある。析出した膜の結晶性および結晶構造を非破壊で測定したい。
- (c) 析出した膜の膜厚を正確に測定したい。