

専門科目（午後）

材料工学B（無機材料系）

物質科学創造（無機材料系）

材料物理学（無機材料系）

22 大修

時間 午後1時30分～午後4時

材料工学B（無機材料系）・

物質科学創造（無機材料系）・材料物理学（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（無機材料系）・物質科学創造（無機材料系）・材料物理学（無機材料系）」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（無機材料系）・物質科学創造（無機材料系）・材料物理学（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. 次の文章を読み、空欄を適当な用語、式で埋めよ。なお、誘電率を ϵ_s 、電気素量を e とし、電荷密度、ポテンシャル、電場をそれぞれ一次元空間の座標 x の関数として $\rho(x)$ 、 $V(x)$ 、 $E(x)$ で表わすものとする。

図 1-1 のような $x=0$ で急峻な界面をもつ p n 接合を考えよう。接合前の p 型半導体の正孔濃度を N_A 、n 型半導体の電子濃度を N_D とする。p n 接合の近傍には、p 型半導体に n 型半導体から電子が流入しキャリアが消滅した領域 $(-x_p \leq x \leq 0)$ と、n 型半導体に p 型半導体から正孔が流入しキャリアが消滅した領域 $(0 \leq x \leq +x_n)$ が形成される。これらを合わせた領域 $(-x_p \leq x \leq +x_n)$ は ① と呼ばれ、その幅を W とする。p 型半導体と n 型半導体中の ① の領域の電荷密度 $\rho(x)$ はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \rho(x) &= \text{②} & (-x_p \leq x \leq 0) \\ \rho(x) &= +eN_D & (0 \leq x \leq +x_n) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

である。ここで、電気的中性条件より、

$$x_p = \text{③} \quad (2)$$

が成り立つ。一方、マックスウェル方程式から、次のポアソン方程式が導かれる。

$$-\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{dE(x)}{dx} = \text{④} \quad (3)$$

(1)～(3)式を用いて、ポテンシャル $V(x)$ は

$$\left. \begin{aligned} V(x) &= \frac{eN_D}{2\epsilon_s} (\text{⑤})^2 & (-x_p \leq x \leq 0) \\ V(x) &= -\frac{eN_A}{2\epsilon_s} (x - x_n)^2 + V_{bi} & (0 \leq x \leq +x_n) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

となる。(4)式のポテンシャル $V(x)$ を図 1-2 に示す。 V_{bi} はビルトインポテンシャルと呼ばれ、(2)、(4)式から、

$$V_{bi} = \text{⑥} \quad (5)$$

となる。この V_{bi} は、⑦ 半導体から ⑧ 半導体への正孔の移動、および、⑧ 半導体から ⑦ 半導体への電子の移動の障壁となる。したがって、平衡状態では p n 接合の界面を介した電子・正孔の移動は起こらず、① の幅 W は一定値となる。(2)、(5)式から W は V_{bi} の関数として次式で与えられる。

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}} \quad (6)$$

また、① の領域の単位面積あたりの静電容量 C は ϵ_s と W を用いて

$$C = \text{⑨} \quad (7)$$

で与えられるため、 C は V_{bi} の ⑩ 乗に比例することがわかる。

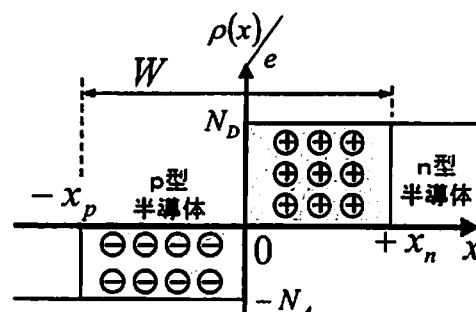


図 1-1

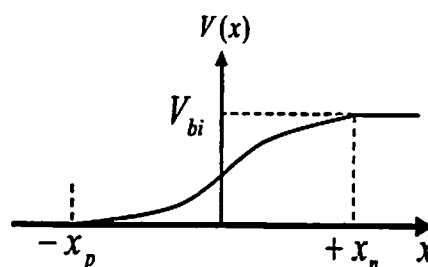


図 1-2

2. 無機結晶の結晶構造、化合物の例、その性質・用途などをまとめて次の表に示す。表中の⑦～⑯に入る用語、数字、結晶構造図を A～E 群の中から一つ選び答えよ。ただし、解答に同じ記号を複数回使用することができる。 解答例： ⑦ A1

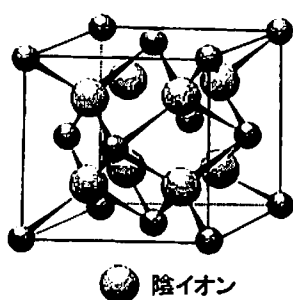
結晶構造型 (A 群より選択)	陰イオンの 最密充填様式 (B 群より選択)	陽イオンの配位数 (C 群より選択)	結晶構造図 (D 群より選択)	代表的な化合物とその用途・性質 (E 群より選択)
[⑦]	立方最密充填	6	[⑨]	化合物：[⑩] 用途：薬・耐火物
スピネル	[⑩]	6 および 4	[⑪]	化合物：[⑦] 用途：[⑬]
[⑪]	[⑫]	[⑭]	D9	化合物：[⑦] 用途：るつぼ等の磁器・IC 基板
アナターゼ	歪んだ立方 最密充填	[⑮]	[⑫]	化合物：TiO ₂ 用途：[⑮]
[⑯]	最密充填では ない	12 および 6	[⑯]	化合物：[⑪] 用途：強誘電体・誘電体材料
[⑮]	[⑯]	[⑫]	[⑯]	化合物：[⑫] 用途：バリスタ・透明導電体
[⑫]	最密充填では ない	8	[⑫]	化合物：[⑯] 用途：酸化物イオン導電体

A 群 A1：岩塩，A2：セン亜鉛，A3：ウルツ鉱，A4：砒化ニッケル，A5：ダイヤモンド，
A6：塩化セシウム，A7：ルチル，A8：アナターゼ，A9：β-クリストバライト，
A10：ホタル石，A11：ペロプスカイト，A12：コランダム，A13：イルメナイト，
A14：タングステンブロンズ，A15：酸化パラジウム，A16：シクロ珪酸塩

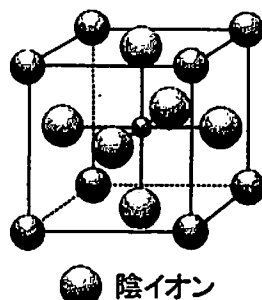
B 群 B1：立方最密充填，B2：六方最密充填，B3：最密充填ではない

C 群 C1：1，C1：2，C3：3，C4：4，C5：5，C6：6，C7：7，C8：8，C9：9，C10：10

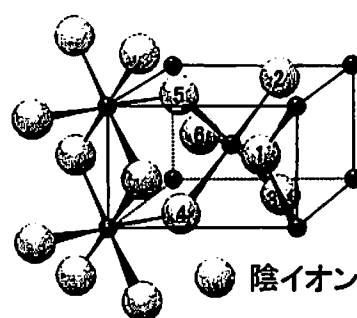
D 群



D1



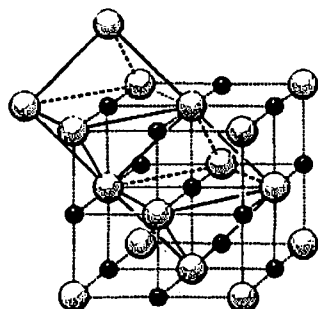
D2



D3

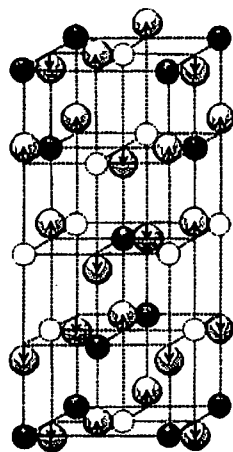
次ページに続く

D 群つづき



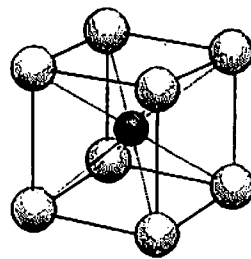
● 陰イオン

D4



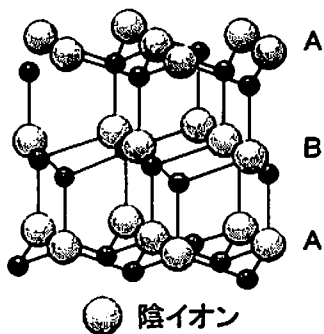
● 陰イオン
○ 陰イオン空孔

D5



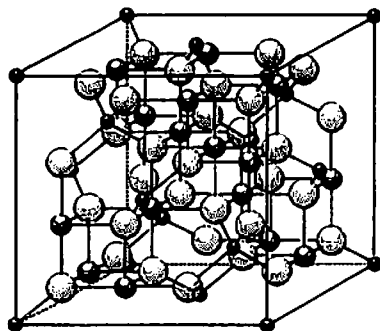
● 陰イオン

D6



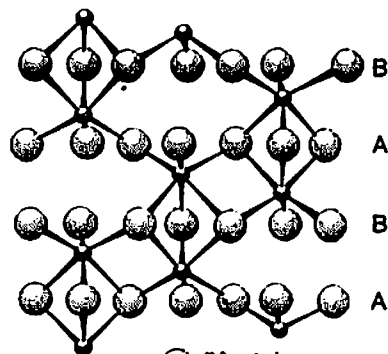
● 陰イオン

D7



● 陰イオン

D8



● 陰イオン

D9

E 群 E1 : Al_2O_3 , E2 : BaTiO_3 , E3 : BeO , E4 : CdCl_2 , E5 : CdS , E6 : CuCl , E7 : CsCl ,
E8 : Fe_2O_3 , E9 : KNbO_3 , E10 : LiNbO_3 , E11 : MgO , E12 : MgTiO_3 , E13 : NiO , E14 : NiFe_2O_4 ,
E15 : NiAs , E16 : SnO_2 , E17 : SiO_2 , E18 : TiO_2 , E19 : ZnO , E20 : ZrO_2 ,
E21 : 磁性材料 (フェライト), E22 : 圧電素子, E23 : 発光ダイオード, E24 : 白色顔料,
E25 : 宝石, E26 : ガスセンサー, E27 : 温度センサー, E28 : 光触媒, E29 : 機械部品

3. 酸化コバルトにおける欠陥生成と拡散を考察する。酸化コバルトの化学式は Co_{1-x}O で表され、有効電荷-1 または-2 の陽イオン空孔の生成によって不定比性が生じ、さらに、微量の3価の陽イオン不純物 M^{3+} が Co を置換しているものとする。下の問1～2に答えよ。

問1 下の文章の空欄を埋めよ。

$10^a < p_{\text{O}_2} < 10^b \text{ atm}$ (a, b は定数)の酸素分圧の平衡下で、有効電荷-2 の陽イオン空孔が生成するものとする。 M^{3+} 不純物の影響が無視できるとき、有効電荷-2 の陽イオン空孔の生成反応は Kröger-Vink の表記法を用いると以下のように表される。



ここで $\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$ は、正孔を捕獲した Co を表す。 $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]$ のように、括弧を用いて化学種の濃度を表すものとする。 Co_{1-x}O は $\boxed{\text{②}}$ 型半導体であり、その電気伝導度 σ は、電気素量を e 、移動度を μ とすると、 $\sigma = \boxed{\text{③}}$ と表される。 Co_{1-x}O と類似した陽イオン欠損型の金属酸化物には、 $\boxed{\text{④}}$ などがある。一方、陰イオン欠損型の金属酸化物には、 $\boxed{\text{⑤}}$ などがある。

質量作用の法則により(1)式の反応の平衡定数は、以下のように表される。

$$K_1 = [\boxed{\text{①}}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]^2 / p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2)$$

電気的中性条件により、 $2[\boxed{\text{①}}] = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]$ であることに注意すると、(2)式は以下のように書き換えられる。

$$[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] = (2K_1)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (3)$$

すなわち、温度一定の平衡条件下では、正孔の濃度は p_{O_2} について $n = \boxed{\text{⑥}}$ のべき乗則に従う。 Co_{1-x}O 中の Co は、空孔を介して拡散することが知られている。 Co の拡散係数 D は、陽イオン空孔の濃度に比例し、以下のように表せる。

$$D = A [\boxed{\text{①}}] \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (4)$$

ここで A は比例定数、 k はボルツマン定数、 T は温度、 ΔH_m は空孔を介した Co の移動のエンタルピーである。一定の酸素分圧の平衡下での拡散係数のアレニウスプロットの勾配から、活性化エネルギー E_d が得られる。(1)の欠陥生成反応のエンタルピー変化を ΔH_1 とすると、活性化エネルギー E_d は、

$$E_d = \Delta H_m + \boxed{\text{⑦}} \quad (5)$$

となる。

一方、 $p_{\text{O}_2} < 10^a \text{ atm}$ の酸素分圧における平衡下では微量不純物の影響が無視できず、 M^{3+} の置換による有効電荷-2 の陽イオン空孔の生成が支配的になる。この反応は Kröger-Vink の表記法を用いて、以下のように表される。



ゆえに、陽イオン空孔の濃度は p_{O_2} に依存しないことが分かる。このとき、拡散係数のアレニウスプロットの勾配から得られる活性化エネルギーは $E_d = \boxed{\text{⑨}}$ となる。活性化エネルギーが(5)式で記述できる領域が真性領域と呼ばれるのに対して、活性化エネルギー E_d が $\boxed{\text{⑨}}$ で記述できる領域は、 $\boxed{\text{⑩}}$ 領域と呼ばれる。

- 問2 $10^b \text{ atm} < p_{\text{O}_2}$ の酸素分圧における平衡下で、 Co_{1-x}O の電気伝導度 σ は $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ に比例するものとする。このときの欠陥生成反応を示し、 $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]$ を表す式を導出せよ。ただし、この欠陥生成反応の平衡定数を K_2 とする。

4. 次の文章を読み、下の問1～3に答えよ。

過冷却状態にある融液から、単位時間・単位体積あたりに析出する結晶核の数を「核生成速度」、析出した結晶の成長の速さを「結晶成長速度」と呼ぶ。図4-1は、ある融液の核生成速度 I と結晶成長速度 U の温度依存性の模式図である。いま、この融液の I と U を測定する実験を考え、試料を以下の順で処理する。なお、この試料は均一核生成を示すものとする。

- (1) 試料中に含まれる結晶をなくするため、温度 T_1 で時間 t_1 だけ保持する。
- (2) 結晶核を生成させるため、試料の温度をただちに T_2 とし、時間 t_2 だけ保持する。
- (3) 試料の温度をただちに T_3 とし、時間 t_3 だけ保持し、生成した結晶核を光学顕微鏡で観察できるだけの大きさに成長させる。
- (4) 試料を室温まで急冷し、析出している結晶の「数」と「大きさ」を光学顕微鏡で測定する。

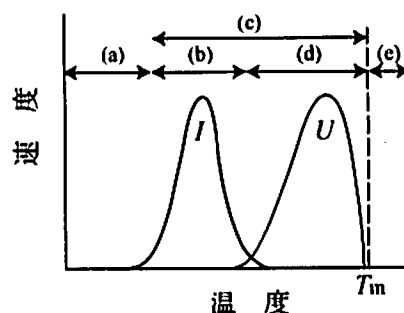


図4-1

問1. 図4-1の(a)～(e)の中から、設定温度 T_1 , T_2 , T_3 に適した温度域を選び、理由を説明せよ。

問2. 下記の文章は、 I と U をそれぞれ求めるための条件と結果整理について述べている。空欄に適した言葉で埋めよ。

核生成速度 I を求めるには、温度 T_1 , T_2 , T_3 と時間 t_1 , t_2 , t_3 のうち温度 [①] と時間 [②] を変化させ、それ以外の条件は一定として実験を行う必要がある。例えば、ある温度 [①] について [②] を変えて試料を作ると、試料の中に発生する結晶核の [③] が変化する。(4)の操作で、観察される結晶の [③] を時間 [②] に対してプロットすると、図4-2のような結果が得られる。図4-2では、時間ゼロから t' までの間では、結晶の [③] がゼロのままとなっている。これは、液体の中で発生する結晶核が、[④] 以上の大きさまで成長するのにある一定の時間が必要であるからであり、この時間 t' を [⑤] 時間と呼ぶ。[④] は、融液と結晶の [⑥] エネルギーの差と、融液と結晶の間の [⑦] エネルギーの大小関係で決まる。

一方、結晶成長速度 U を求めるには、温度 T_1 , T_2 , T_3 と時間 t_1 , t_2 , t_3 のうち、温度 [⑧] と時間 [⑨] を変化させ、それ以外の条件は一定として実験を行う必要がある。例えば、ある温度 [⑧] について [⑨] を変えて結晶の [⑩] を測定したところ、図4-3のように [⑨] の1/2乗に対して直線関係が得られた。このような関係は、融液の初期平均組成 (C_0) と析出した結晶の組成 (C_c) が異なり、成長が [⑪] 律速の場合に見られる。析出結晶と周辺の組成変化は、図4-4のように半径 R の析出結晶粒子の断面を作製し、電子プローブマイクロアナライザで r 軸方向に組成分析を行うことにより得ることができる。

問3. 問2において、電子プローブマイクロアナライザで得られる組成分析の結果を、横軸を r 、縦軸を組成 C として模式的に示せ。ただし、 $C_c > C_0$ とせよ。

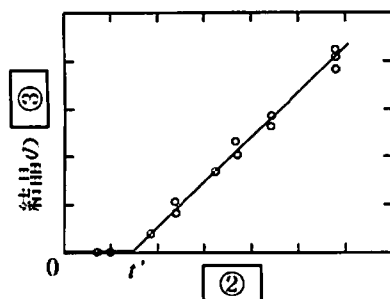


図4-2

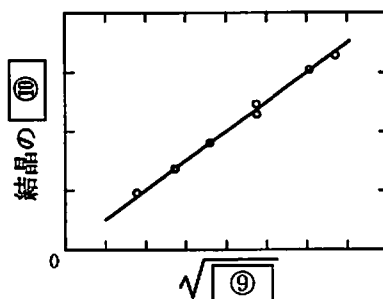


図4-3

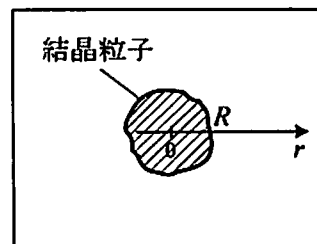


図4-4

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、両方に回答した場合は採点されないので注意すること。

5-1. ケイ素(Si)とゲルマニウム(Ge)の固溶体結晶を生成するときの混合のエントロピーについて記述した次の文章中で、①～⑩に最も適する数値、数式を入れて、文章を完成せよ。

純粋な Si 結晶および Ge 結晶から固溶体結晶を生成する際のギブズエネルギー変化、すなわち、混合の自由エネルギー ΔG_{mix} を考える。この ΔG_{mix} を絶対温度 T での混合のエントロピー変化 ΔH_{mix} と混合のエントロピー変化 ΔS_{mix} を用いて表すと、

$$\Delta G_{\text{mix}} = \boxed{\text{①}} \quad (1)$$

となる。Si と Ge からなる固溶体結晶は、理想溶体とみなすことができるので、

$$\Delta H_{\text{mix}} = \boxed{\text{②}} \quad (2)$$

となる。また、このときに、固溶体中の Si 原子の濃度を X_{Si} 、Ge 原子の濃度を X_{Ge} とすると、 ΔG_{mix} は絶対温度 T 、気体定数 R を用いて、

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[X_{\text{Si}} \ln X_{\text{Si}} + X_{\text{Ge}} \ln X_{\text{Ge}}] \quad (3)$$

と表すことができる。(1)～(3)式より

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\text{③}} \quad (4)$$

となる。

次に ΔS_{mix} を統計力学的手法で求める。1 モルの固溶体結晶にはアボガドロ数 N_0 個の結晶学的に等価な原子位置が存在する。 n 個の Si 原子と $(N_0 - n)$ 個の Ge 原子を、 N_0 個の原子位置にランダムに配置するときのエントロピー変化が ΔS_{mix} である。ここで、ボルツマンの原理から、ある状態のエントロピー S は

$$S = k \ln W \quad (5)$$

と表すことができる。ただし、 k はボルツマン定数、 W は微視的な状態数である。固溶体結晶中の状態数 W_{SiGe} 、純粋な Si 結晶中の状態数 W_{Si} 、純粋な Ge 結晶中の状態数 W_{Ge} とすると、 ΔS_{mix} は W_{SiGe} 、 W_{Si} 、 W_{Ge} を用いて、

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\text{④}} \quad (6)$$

と表される。ここで、状態数 W_{SiGe} は N_0 個の原子位置に n 個の Si 原子が配置する場合の数で、

$$W_{\text{SiGe}} = \boxed{\text{⑤}} \quad (7)$$

である。一方、状態数 W_{Si} と W_{Ge} は、互いに純粋な結晶中にあるそれぞれ n 個と $(N_0 - n)$ 個の原子位置に、 n 個の Si 原子と $(N_0 - n)$ 個の Ge 原子を配置する場合の数であるため、

$$W_{\text{Si}} = W_{\text{Ge}} = \boxed{\text{⑥}} \quad (8)$$

となる。(7)、(8)式を(6)式に代入することで、

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\text{⑦}} \quad (9)$$

が得られる。ここで、 $N_0, n \gg 1$ であるので、スターリングの式を用いると、(9)式は近似的に

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\text{⑧}} \quad (10)$$

と表される。さらに、 X_{Si} 、 X_{Ge} は、 N_0 と n を用いて、

$$X_{\text{Si}} = \boxed{\text{⑨}}, \quad X_{\text{Ge}} = \boxed{\text{⑩}} \quad (11)$$

で表されるので、1 モルの固溶体を生じるとき ΔS_{mix} は、気体定数 $R = kN_0$ を用いて、

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\text{③}} \quad (12)$$

と表され、(4)式が得られる。

5-2. 代表的な粒径（粒子直径）測定法である、(1) 細孔通過(Coulter)法、(2) 沈降法、(3) レーザー回折法、(4) 動的光散乱（光子相関）法、(5) BET 法、(6) 電子顕微鏡法を用いて、セラミック原料の粒径、粒形、粒度分布を測定したい。下の問1-3に答えよ。

問1. 次の(a)~(g)に適する方法を選びなさい。ただし、同一の手法を複数回選んで良い。

- (a) 粒子表面の凹凸が測定値に最も影響する方法を一つ選びなさい。
- (b) 粒形を評価するのに最も適した方法を一つ選びなさい。
- (c) 粒子密度が測定値に最も影響を与える方法を一つ選びなさい。
- (d) 粒子の凝集状態に影響されにくい測定法を一つ選びなさい。
- (e) 粒径の個数分布を直接求めるのに最も適する方法を一つ選びなさい。
- (f) 粒径の体積分布を直接求めるのに最も適する方法を一つ選びなさい。
- (g) 粒子を液中に分散した状態で測定する手法はどれか、全て選びなさい。

問2. 問題文に与えた6種類の測定法の中で、粒度分布を求めることが出来ないものは何か。その測定法で、平均粒径を求める方法を説明せよ。

問3. 粒径が1~6 μm で、1 μm きざみの6種類の球状粒子を右の表5-1の個数だけ集めてよく混合した。得られた混合粉末の個数分布、体積分布および投影面積分布を測定したところ、図5-1に示す結果が得られた。(A), (B), (C)はそれぞれ、どの分布を表すか記せ。これらの分布をもとに求めた平均粒径（それぞれ、 $D_{\text{個数}}$, $D_{\text{体積}}$, $D_{\text{投影面積}}$ とする）と、問2の方法で求めた平均粒径（ $D_{\text{問2}}$ ）の大小関係を簡単な理由とともに示せ。

表5-1

粒径 $D / \mu\text{m}$	1	2	3	4	5	6
個数 / 10^4	1	3	5	3	2	1

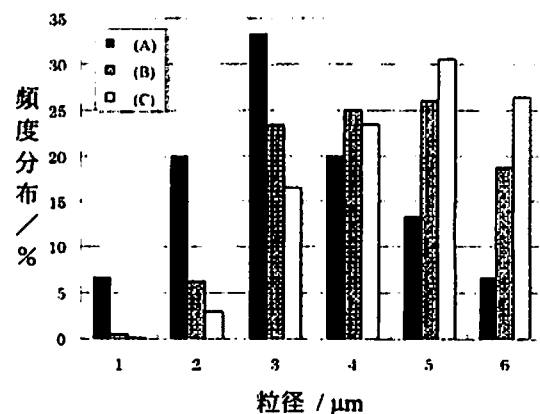


図5-1