

2026 年度（令和 8 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系 環境セラミックスプログラム）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 8 ページまであります。解答用紙は、3 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

問題番号	出題科目
8	無機材料合成
9	無機構造解析・評価
10	無機材料物性

4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 3 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

問題 8 無機材料合成

設問すべてについて解答すること。

I 次の文章を読み、(1)、(2)の問いについて答えよ。

一般的に、セラミックスは電気炉等を用いて高温にて焼結することで得られる。その方法には、通常の大気圧中で焼結する①焼結法、ガス圧、機械的荷重を付与する②焼結法などがある。また、難焼結材料では焼結を促進させるために③を添加することが行われている。ただし、この添加は焼結後に粒界相が残存することで、④や高温での⑤の低下を招きやすい。

焼結時間を増加させることにより粒子径が増大し、⑥の⑦が長くなり、④を向上できるが、粒界に大きな⑧が残りやすく⑤が低くなる可能性がある。

⑨結合性結晶Aおよび⑩結合性結晶Bのセラミックスの物性を測定したところ弾性率はB、熱膨張はAの方が大きかった。

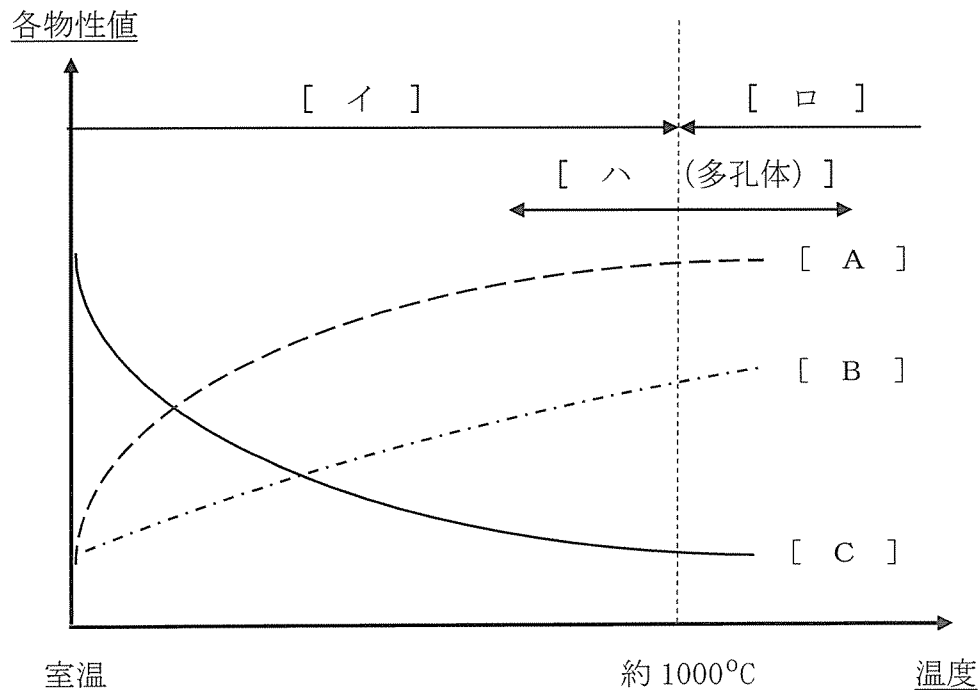
セラミックスは温度を上昇させていくと原子振動が増加し、⑪ポテンシャルの谷が⑫であることから、⑪距離が広がり膨張が生ずる。

(1) 空欄①から⑫に当てはまる適切な語句を答えよ。

(2) セラミックスにおいて、破壊強度はその材料本来の破壊に対する耐性を示す値（物性値）とはいえないが、破壊靱性は物性値たりうるといえる。その理由について、両者の定義、測定法を考慮して 100 文字以内で記述せよ。

II 次の(1)，(2)の問いについて答えよ。

- (1) 下図は一般的なセラミックスにおける熱物性（比熱，熱伝導率，熱膨張率）の温度変化の概略を示している。A，B，Cがそれぞれどの物性値かを示し，そのような温度変化をする理由についてそれぞれ30字程度で述べよ。



- (2) イ，ロ，ハの各温度域での熱伝導の支配的な伝熱機構と熱を伝え得る担体をそれぞれ記せ。ただし，[ハ]は多孔体で顕著となる伝熱機構である。

Ⅲ 次の（１）～（４）の問いについて答えよ。

- （１） セラミックスはその緻密化度により特性値が変化するため、作製した焼結体の密度測定は必須といえる。図１のような焼結体構造をもつサンプルについて、水を用いたアルキメデス法で密度測定する。サンプルの乾燥重量を W_1 , 実質部（斜線部）、開気孔、閉気孔の体積をそれぞれ V_s, V_o, V_c としたとき、真密度、かさ密度、見かけ密度の計算式をそれぞれ表せ。また、アルキメデス法測定におけるサンプルの水中重量を W_2 , 含水重量を W_3 , 水の密度を d_w としたとき、かさ密度および見かけ密度の計算式を示せ。ただし、閉気孔には水は浸入できないとする。
- （２） 60.0 %の相対密度をもつ円柱形の粉末成形体が、焼結後にその直径が 22.0 %収縮した。焼結体の相対密度を有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、焼結前後で試料重量および高さは変化しないものとする。
- （３） 図２に示すような積層型複合材料を作製した場合において、A 方向もしくは B 方向から熱流を与えた場合のそれぞれの方向におけるみかけの熱伝導率 λ_A, λ_B を、各層の体積分率および熱伝導率は V_1, V_2 および λ_1, λ_2 を用いて表せ。ただし、添え字 1 が第 1 層（灰色）、2 が第 2 層（白色）である。
- （４） 図２の積層型複合材料について、A 方向もしくは B 方向から別個に同じ値の圧縮応力を負荷したところ、圧縮方向のみかけの変形量が B 方向に対して A 方向が 1.8 倍大きい値を示した。各層の体積分率は等しい ($V_1 = V_2$) としたとき、第 2 層の弾性率は第 1 層の何倍となるか、整数で導出過程を含めて答えよ。ただし、変形は応力方向のみ考えれば良いとする。

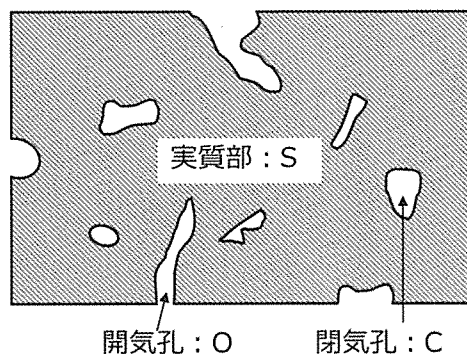


図 1. 焼結体の構造モデル

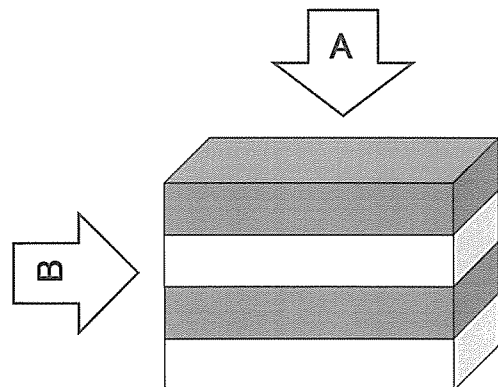


図 2. 積層複合材料の構造モデル

問題9 無機構造解析・評価

設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 表1は無機固体物質の測定に対する回折法と分光法の特徴をまとめたものである。①～⑥の欄について、それぞれA群～C群のすべての語句を回折法と分光法のいずれかに割り振り、表を完成させよ。解答は、①：○○○，△△△ ②：□□□ ③：・・・・，のように記すこと。なお、①～⑥には一つ以上の語句が必ず入る。

表1

	回折法	分光法
有効な評価対象	① (A群から選択)	② (A群から選択)
結晶構造評価でわかる情報	③ (B群から選択)	④ (B群から選択)
非晶質試料に対する測定の有用性	⑤ (C群から選択)	⑥ (C群から選択)

A群：元素種，格子定数，電子状態，原子座標

B群：平均構造，局所構造

C群：高い，高くない

(2) 下記の文章の①～⑧の括弧に当てはまる語句を下の四角の枠内から選び，答えよ。

分光法の内，赤外分光とラマン分光は分子や固体の振動モードを調べるための補完的な方法であり，両者は共に（ ① ）や（ ② ）などに関する情報を与えるが，赤外分光が（ ③ ）スペクトルである一方で，ラマン分光は（ ④ ）スペクトルである。赤外分光では（ ⑤ ）が変化する振動モードが検出され，ラマン分光では（ ⑥ ）が変化する振動モードが検出される。また，赤外分光では入射光として赤外光が用いられ，ラマン分光では一般に（ ⑦ ）から（ ⑧ ）の波長領域の電磁波が入射光として使われる。

化学組成，化学結合，対称性，発光，散乱，共鳴，吸収，
電気双極子モーメント，磁気双極子モーメント，反射率，透過率，分極率，
ガンマ線，X線，可視光，赤外光，マイクロ波

(3) 回折において，入射波の波数ベクトルを $\vec{k}_0$ ，散乱波の波数ベクトルを $\vec{k}$ とし，入射電磁波の波長を λ とすると， $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 1/\lambda$ と定義される。 $\vec{k}_0$ と $\vec{k}$ の成す角を 2θ としたとき，散乱ベクトル $\vec{q} (= \vec{k} - \vec{k}_0)$ と逆格子ベクトル $\vec{g}_{hkl}$ を用いて，ブラッグの条件 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ を導出する過程を記せ。

II 純粋なジルコニア (ZrO_2) は室温では単斜晶系の結晶構造をもち，1225 K から 1450 K で正方晶系に，さらに約 2650 K で立方晶系に構造相転移すると報告されている。立方晶相と正方晶相の結晶構

造の関係を図 1 に示した。図 1 左が立方晶相の構造であり、枠線が単位胞を表す。図 1 右は正方晶相の構造であり、枠線は正方晶相での単位胞である。立方晶相の単位胞は図 1 の方位コンパスの x , y , z 軸に平行である。一方、正方晶相での a 軸は xy 平面における立方晶相の単位胞の対角方向と一致しており、 c 軸は z 軸に平行である。また、それぞれの結晶系での格子定数は以下のとおりとする。

単斜晶相： $a = 0.5151 \text{ nm}$ $b = 0.5212 \text{ nm}$ $c = 0.5317 \text{ nm}$ $\beta = 99.23^\circ$

正方晶相： $a = 0.3601 \text{ nm}$ $c = 0.5179 \text{ nm}$

立方晶相： $a = 0.5090 \text{ nm}$

ジルコニアの結晶構造および関連する事柄について、次の (1) ~ (9) の問いに答えよ。

(1) 単斜晶系、正方晶系、立方晶系を特徴付けるそれぞれの回転対称操作の種類とその対称軸の本数を答えよ。

(2) 単斜晶系、正方晶系、立方晶系それぞれの空間群を下記の括弧中から一つずつ選び、答えよ。

($P\bar{1}$, $P2_1/c$, $Pnma$, $P4_2/nmc$, $R\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $Fm\bar{3}m$)

(3) 高温の立方晶相から冷却し、正方晶相が出現する時、何種類の方位ドメイン (双晶バリエーション) が生じるか答えよ。ここで、ジルコニアの正方晶相は中心対称性をもっている。

(4) 図 2 はジルコニアの正方晶相と立方晶相の X 線粉末回折パターンの一部である。立方晶相の回折ピークは実線で、正方晶相の回折ピークは破線で記してある。 $2\theta \approx 35.2^\circ$ の立方晶相のピークの回折指数 hkl が 200 の時、正方晶相のピーク A ($2\theta \approx 34.6^\circ$) とピーク B ($2\theta \approx 35.3^\circ$) の回折指数を答えよ。

(5) 図 2 の回折パターンは $\text{Cu K}\alpha_1$ 線を入射 X 線として得たものである。入射 X 線を $\text{Co K}\alpha_1$ として同じ試料を測定した場合、回折パターンはどのように変化するか、理由も含めて簡潔に答えよ。

(6) $K\alpha$ 線の発生機構を下記の括弧内の語句を使いながら、簡潔に説明せよ。ただし、語句の使用順と使用回数は任意とする。

(電子, 殻, 励起)

(7) ジルコニアの立方晶相の (222) 面間隔 d_{222} の値を、単位を含めて有効数字 4 桁で答えよ。必要に応じて $\sqrt{2} = 1.4142$, $\sqrt{3} = 1.7320$ を用いて計算せよ。

(8) 下記はジルコニアの単斜晶相および正方晶相で見られるラマンスペクトルのピーク位置 (ラマンシフト) である。スペクトル A とスペクトル B のそれぞれがどちらの結晶相か、その判断理由も

含めて簡潔に答えよ。

スペクトル A のピーク (単位 : cm^{-1}) : ~ 148 , ~ 266 , ~ 316 , ~ 465 , ~ 640

スペクトル B のピーク (単位 : cm^{-1}) : ~ 180 , ~ 190 , ~ 220 , ~ 306 , ~ 335 , ~ 380 , ~ 475 , ~ 560 , ~ 615

(9) ジルコニアにおいて 4 価の Zr サイトの一部を 3 価のイットリウム (Y) で置換すると、室温で立方晶の構造が安定化する。このような立方晶のジルコニアを安定化ジルコニアという。安定化ジルコニアの結晶構造では理論的にラマン活性の振動モードがない。それにもかかわらず、実際のラマンスペクトルでは 600 cm^{-1} 付近に D バンドと呼ばれるブロードなピークが現れることがある。D バンドの発生起因として考えられることを文章で答えよ。

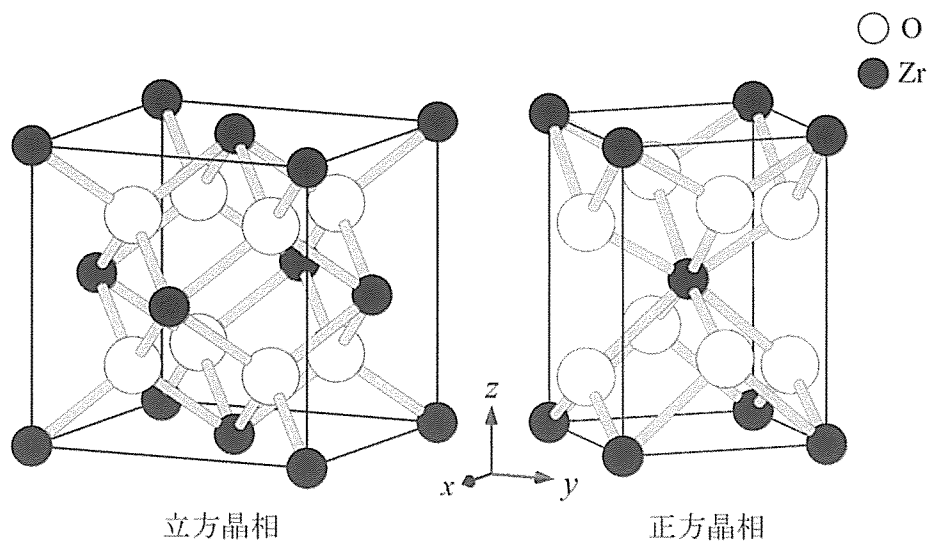


図 1

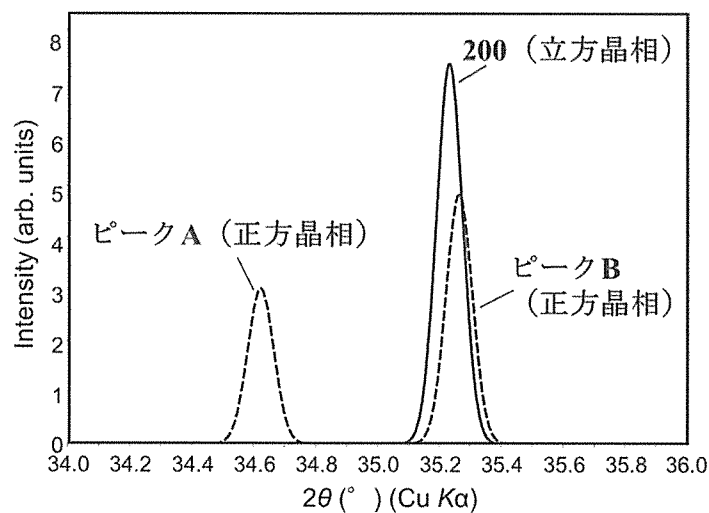


図 2

問題 10 無機材料物性

次の文章をよみ、設問（１）から（６）について解答すること。

ダイヤモンドは硬度として物質中もっとも硬いことで知られている。その結晶構造は、立方晶系に属し、炭素原子 C のみから構成される。格子定数を a とすると炭素の座標 $(0, 0, 0)$ から隣接する座標は、① と表わされ、炭素原子の半径は、 a を用いて表すと ② となる。単位格子中に含まれる炭素原子数は ③ 個で、原子充填率は最密構造の充填率よりもかなり小さい。同素体で半金属性を示す ④ とは異なり絶縁性が高く、ダイヤモンドのバンドギャップ E_g は、⑤ eV を示す。④ の結晶系は、⑥ である。④ が、1 原子層分のシート状の物質を ⑦ と呼び、隣接する ⑧ 個の原子が ⑨ 軌道を形成し、強固な共有結合により、高い引張強度を示す。この物質は、金属と半導体の両方の特性を示す特異な物性を持つことで知られている。

ダイヤモンドは、その絶縁性の高さから、絶縁破壊を起こす電界が高いため Si に代わるパワー半導体デバイス（スイッチング動作により、交流⇔直流変換を行うデバイス）として古くから注目されており、SiC や GaN の他の候補とともに盛んに研究が行われている。スイッチングデバイスとして使用する MOSFET トランジスタでは、p 型、n 型の制御が必要だが、ダイヤモンドへのドーピング元素は、p 型にするには、⑩ 価の元素、n 型にするには、⑪ 価の元素をドーピングすることが一般的で、2024 年 1 月に物質・材料研究機構（NIMS）は、世界初となる n 型ダイヤモンド MOSFET を開発したと発表した。

実際の MOSFET デバイスにおける移動度（チャネル移動度）は、動作原理を考慮する必要があり複雑になるが、ここでは、オームの法則を使い、半導体中の電子やホール移動度について考える。まず、物質中を電流 I が流れる時、その電流密度 i は、単位体積中の伝導電子数を n 、電荷 e 、電子の移動速度 v を用いると $i =$ ⑫ と表せる。電界 E のもとで、その物質の電気伝導率 σ を用いるとオームの法則は、⑬ と表せる。電子の移動速度 v が E と比例関係にあるとし、この比例係数を移動度 μ と呼ぶ。すると電気伝導率 σ は移動度を用いて $\sigma =$ ⑭ と表せる。

半導体のキャリア電荷である伝導電子と正孔の移動度の大きさは一般的には異なり、それぞれを μ_e 、 μ_h と表し、 n 、 p を単位体積中の伝導電子数、正孔の数、 e を素電荷の絶対値 ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) とすると不純物のない場合の半導体（真性半導体）の電気伝導率は、 $\sigma =$ ⑮ と表せる。この半導体に不純物をドーピングすることで、電気伝導率が制御できる。例えば、n 型半導体では、伝導電子数のみをキャリア電荷と考え、 $\sigma =$ ⑯ と近似できる。また、p 型半導体では、正孔の数のみをキャリア電荷と考え、 $\sigma =$ ⑰ と近似できる。p 型と n 型を接合したデバイスがダイオードやトランジスタとして活用されている。

また、ダイヤモンドのバンドギャップ E_g は紫外領域であるため、可視光を透過し、かつ、絶対屈折率が 2.42 と高い。そのためカットの角度次第で反射が起きやすく、輝く宝石として重宝される。ダイヤモンド、SiC について硬度が高い鉱物の宝石名は、⑱ であり、人工単結晶は、GaN

薄膜の基板にも使用されている。この物質に ⑬ が 1%程度不純物成分として入った鉱物の宝石名は ⑭ であり、世界で初めて発振に成功したレーザーの媒質に用いられた。

(1) ①から⑭に当てはまる適切な用語、数式、数値または記号を記せ。根号記号は、必要に応じて、そのまま用いてよい。但し、⑤は次の選択肢から選べ：(a)8.5 (b)5.5 (c)3.4 (d)2.26 (e)1.12)

(2) 空気中に存在するダイヤモンドの内部で光が全反射する臨界角を θ とする。この臨界角のときの $\sin \theta$ の値を有効数字 2 桁で示せ。導出過程も示すこと。但し、空気の屈折率は 1.00 とみなしてよい。

(3) 設問 ⑭ におけるレーザーの媒質の色は何色か。また、なぜ、その色を示すか理由を述べよ。

(4) ゲルマニウム真性半導体の室温での電気伝導率の実測値は $2.20 (\Omega \text{m})^{-1}$ とする。電子、正孔の移動度をそれぞれ、 $0.380, 0.180 (\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ として室温での電子と正孔の単位体積あたりの数を単位を含めて有効数字 2 桁で記せ。但し、素電荷を $e = 1.60 \times 10^{-19} (\text{C})$ とする。導出過程も示すこと。

(5) ゲルマニウム真性半導体にヒ素をドーピングすることで、電荷キャリア濃度を $10^{23} (\text{m}^{-3})$ にした。この半導体の電気伝導率 σ は、いくらになるか、単位を含めて有効数字 2 桁で記せ。導出過程も示すこと。

(6) GaAs と GaP の化合物は全率固溶体で、バンドギャップも連続的に変化する。GaAs は、波長 λ が $0.868 \mu\text{m}$ の光子エネルギーに相当したバンドギャップ E_g を持ち、GaP は波長 λ が $0.549 \mu\text{m}$ に相当したバンドギャップ E_g を持つとする。この化合物 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ を利用して、波長 λ が $0.650 \mu\text{m}$ の赤色の発光ダイオードを設計するための組成 x を求めよ。有効数字を 2 桁とし、導出課程も示すこと。