

問題 8 無機材料合成

出題意図

I. セラミックスの焼結，微構造と物性との関係についての基礎知識および，セラミックスにとって重要な強度と破壊靱性に関する理解度を問いました．

II. セラミックスの熱物性の基礎知識と発現機構に関する理解度および，それらの温度変化，特に熱伝導に対する伝導機構の知識について問いました．

III. セラミックスプロセッシングの基本となる，成形，焼結時の密度変化に関する基礎知識および密度測定法の理解度を問いました．また，応用として，積層複合材料物性およびその評価法に関する理解度および計算能力について問いました．

問題 8 無機材料合成 模範解答

I.

(1)

①：常圧 ②：加圧 ③：(焼結) 助剤

④：熱伝導 ⑤：強度 ⑥：フォノン ⑦：平均自由行程

⑧：欠陥，気孔 (いずれかで正解) ⑨：イオン ⑩：共有 ⑪：原子間 ⑫：非対称

(2)

セラミックスの強度は先在き裂のサイズや形状などにより大きく変化してしまうが，破壊靱性はサイズの決まった予き裂を導入して測定を行うため

II.

(1)

A：比熱：温度の 3 乗に比例して上昇し，デバイ温度以上では一定となる

B：熱膨張率：原子の熱振動が増加することによりおよそ単調に上昇する

C：熱伝導率：室温以上ではフォノン伝導が阻害され熱伝導が低下する

(2)

イ：支配機構：格子振動 (フォノン) 担体：フォノン

ロ：支配機構：輻射 (放射) 担体：光子 (フォトン)

ハ：支配機構：対流 担体：気体 (ガス)

III.

(1)

真密度： W_I/V_S かさ密度： $W_I/(V_S+V_O+V_C)$ 見かけ密度： $W_I/(V_S+V_C)$

$$\text{かさ密度：} d_{bk} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times d_w \quad \text{見かけ密度：} d_{ap} = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \times d_w$$

(2)

理論密度を d ，成形体の質量を W ，焼成前後の円柱形サンプルの体積をそれぞれ V_{bf} 、 V_{af} および半径 r_{bf} 、 r_{af} とする．焼結後の相対密度を x とすると，

$$W = 0.6dV_{bf} = xdV_{af} \quad (A)$$

$$\frac{V_{af}}{V_{bf}} = \frac{0.6}{x} \quad (B)$$

また，収縮前後の体積を計算すると，高さ方向の縮みはないので V_{bf} 、 V_{af} の比は

$$\frac{V_{af}}{V_{bf}} = \frac{\pi r_{af}^2}{\pi r_{bf}^2} = \left(\frac{r_{af}}{r_{bf}} \right)^2 = 0.6084 \quad (C)$$

(B)，(C) 式より，焼成後の相対密度は 98.6 % となる．

(3)

熱伝導率における積層材料の複合則により

$$\text{A 方向} \quad \frac{1}{\lambda_A} = \frac{V_1}{\lambda_1} + \frac{V_2}{\lambda_2} \quad \text{B 方向} \quad \lambda_B = V_1\lambda_1 + V_2\lambda_2$$

(4)

弾性率 E における積層材料の複合則も同様であるため，弾性率を n 倍 ($E_2 = nE_1$) として，両層の体積分率が等しい ($V_1 = V_2 = 0.5$) 場合は，(3) での関係により以下となる．

$$\frac{E_B}{E_A} = \frac{(n+1)^2}{n} \times 0.25$$

圧縮応力 σ による変形量 ϵ はフックの法則 $\sigma = \epsilon E$ から，同じ圧縮応力による変形量と弾性率の比は以下の関係となる．

$$\frac{E_B}{E_A} = \frac{\epsilon_A}{\epsilon_B} = 1.8$$

上記 2 式より $n=5$ となる．

問題 9 出題意図

無機構造解析・評価

I セラミックスの評価の基本である回折法と分光法に関する基礎的知識を問う問題を出題しました。また、局所構造評価に有用な振動分光法である赤外分光とラマン分光について、それらを対比させながら振動分光に対する理解度を計る問題を出題しました。加えて回折法を逆空間の考え方で理解することができているかを計る問題を出題しました。

II 代表的な機能性セラミックスであるジルコニアの構造相転移を題材に、結晶学の基礎知識とその応用について問う問題を出題しました。また、構造解析に重要な X 線回折における X 線の発生原理について問う問題を出題しました。加えて、回折法と分光法によるデータについての解析能力と材料評価への応用力を問う問題を出題しました。

問題9 無機構造解析・評価

解答例

I

- (1) ①：格子定数、原子座標 ②：元素種、電子状態 ③：平均構造 ④：局所構造
⑤：高くない ⑥：高い
①と②の解答について順番は問わない。
- (2) ①対称性 ②化学結合 ③吸収 ④散乱 ⑤電気双極子モーメント ⑥分極率 ⑦
可視光 ⑧赤外光
①と②は入れ替わっていても正解。⑦と⑧は入れ替わっていても正解。
- (3) 波数ベクトルと散乱ベクトルの関係から $|\vec{q}| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

また、逆格子ベクトル $\vec{g}_{hkl}$ と格子面間隔 d_{hkl} には $|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ の関係がある。

回折は散乱ベクトルと逆格子ベクトルが一致したとき、つまり $\vec{q} = \vec{g}_{hkl}$ のとき生じるので、

$$|\vec{q}| = |\vec{g}_{hkl}| \rightarrow \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \rightarrow \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

ブラッグの条件 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ が導出できた。

II

- (1) 単斜晶系：2 回回転軸が 1 本 正方晶系：4 回回転軸が 1 本 立方晶系：3 回回転軸が 4 本
- (2) 単斜晶系： $P2_1/c$ 正方晶系： $P4_2/nmc$ 立方晶系： $Fm\bar{3}m$
- (3) 3
- (4) ピーク A：002 ピーク B：110
- (5) Co $K\alpha_1$ の方が Cu $K\alpha_1$ より波長 λ が長いのでブラッグの式 ($n\lambda = 2d \sin \theta$) より、同じ d 値に対する回折角 2θ は大きくなり、ピークは高角側にシフトする。
- (6) 電子やX線など高エネルギーの粒子線や電磁波により、 K 殻の電子がはじき出され原子は励起状態になる。 L 殻から空孔がある K 殻へ電子が遷移する際にそのエネルギー差に対応する電磁波が発生する。
- (7) 0.1469 nm
- (8) 正方晶相に比べて単斜晶相の結晶構造の方が歪んでいて、より多くのラマン活性モードがあるため、ピークの本数が多いスペクトル B が単斜晶相であり、スペクトル A が正方晶相である。
- (9) Zr^{4+} を Y^{3+} で置換することで、それぞれのイオンのイオン半径差や電荷補償のための酸素空孔の導入により、局所的に構造歪みが導入されるため。

問題 10 出題意図

物質の電気特性を説明する基礎に、バンド構造が挙げられるが、半導体の電気伝導率がオームの法則と電子や正孔の移動度で表記することができること、バンド構造中に不純物準位を形成させることで P 型、N 型半導体を作製できること、具体的な鉱物でありデバイス応用に注目されているダイヤモンドに関しての基礎的な知識、理解度を評価する。

また、鉱物が宝石として用いられるのに、その物質の屈折率、色の原因としての不純物の役割が光学的な観点から理解できているか評価する。電気伝導率の制御を不純物ドーピングで制御できること、具体的な組成設計の理解度を評価する。

解答例 問題 10 無機材料物性

解答

(1)① ($a/4, a/4, a/4$) ($(1/4, 1/4, 1/4)$ でも可) ② $\sqrt{3}a/8$ ③ 8 ④ グラファイト ⑤(b)5.5 ⑥ 六方晶系 ⑦ グラフェン ⑧ 3 ⑨ sp^2 混成 ⑩ 3 ⑪ 5 ⑫ nev ⑬ $i = \sigma E$ ⑭ $ne\mu$ ⑮ $ne\mu_e + pe\mu_h$ ⑯ $ne\mu_e$ ⑰ $pe\mu_h$ ⑱ サファイア ⑲ クロム(Cr) ⑳ ルビー

②の導出：隣接する炭素の座標(0, 0, 0), ($a/4, a/4, a/4$)の距離から $\sqrt{(a^2/4^2 + a^2/4^2 + a^2/4^2)} = \sqrt{3} a/4$ となるので、炭素は半径 $\sqrt{3} a/8$

(2) スネルの法則 $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ より媒質 2 の屈折率 2.42, 媒質 1 の屈折率 1.00 として媒質 2 から媒質 1 への光の全反射条件は、 $1.00 \times \sin 90^\circ = 2.42 \times \sin \theta_2$
その時の臨界角 θ_2 のときの $\sin \theta_2$ は、 $1/2.42 = 0.41$ (0.413223) となる。

(3) Cr^{3+} イオン内の 3d 電子軌道間の遷移による青色、緑色領域の強い光吸収のため、赤色領域のみの光が透過するため赤色に見える

(4) $n = 2.20 \quad (\Omega m)^{-1} / 1.60 \times 10^{-19} C / (0.380 + 0.180) (m^2/V \cdot s) = 2.5(2.4553) \times 10^{19} \text{ 個}/m^3$

(5) ヒ素の 5 個の価電子のうち 1 個を放出して Ge と置き換わる。よって、電子が電気伝導に寄与する n 型半導体である。そのとき、 $\sigma = ne\mu_e$ と近似できるので、 $\sigma = 10^{23} \times 1.60 \times 10^{-19} C \times 0.380 \text{ m}^2/V \cdot s = 0.608 \times 10^4 (\Omega m)^{-1}$ or $S/m = 0.61 \times 10^4 (\Omega m)^{-1}$ or S/m

(6) 光 (フォトン) のエネルギーは、波長 λ に相当するエネルギーは $E = hc/\lambda$ で表される。(h: プランク定数、c: 光速) 波長 $\lambda_1 = 0.650 \mu m$, 波長 $\lambda_2 = 0.549 \mu m$, 波長 $\lambda_3 = 0.868 \mu m$ とすると $GaAs_{1-x}P_x$ のエネルギーギャップ $(E_g)_x$ として、 $(E_g)_{x=0} = hc/\lambda_3$, $(E_g)_{x=1} = hc/\lambda_2$
なので、 $(E_g)_x = (E_g)_{x=0} + ((E_g)_{x=1} - (E_g)_{x=0}) \times x$ 。 $(E_g)_x = hc/\lambda_1$ を代入すると、 $x = 0.57(719) = 0.58$