

受験番号

平成31年1月26日

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 研究員（機能性セラミックス・ガラス分野）  
採用選考 専門試験問題

（注意）

専門問題は7問6ページまであります。解答用紙は3ページまであります。

解答前に、ページが不足していないか、順序が正しくそろっているかを確認してください。

解答は、別紙の解答用紙に記入してください。

### 問 1

化学物質及び工業材料の機器分析に関して、以下の I 群～III 群は、I 群：一般的な略称、II 群：分析法・分析装置名、III 群：機器・方法の特徴または得られる情報を示している。これらの正しい組み合わせを各群より選び、解答欄に記号で答えよ。

I 群：装置略称

(ア) AFM、(イ) ICP-AES、(ウ) MS、(エ) XPS、(オ) SEM、(カ) DLS、(キ) GPC、(ク) TMA、(ケ) XRF、(コ) NMR

II 群：正式な分析法・分析装置名

A. 動的光散乱、B. ゲル浸透クロマトグラフィー、C. X線光電子分光、  
D. 熱機械分析、E. 核磁気共鳴、F. 誘導結合プラズマ発光分光分析、  
G. 走査電子顕微鏡、H. 原子間力顕微鏡、I. 質量分析、J. 蛍光X線分析

III 群：特徴・得られる情報

- a. 分子量（分子構造）、分子イオンピークを検出する
- b. 水溶液試料中の元素の定量分析
- c. 分子構造、化学シフトおよびカップリング定数
- d. 試料から発生する電子を検出して試料表面の元素の同定・定量
- e. 表面形状観察、探針（プローブ）を用いる
- f. 高分子化合物の分子量および分子量分布
- g. 試料から発生するX線を検出して試料の元素の同定・定量
- h. 粒子および分子のサイズ、散乱光の揺らぎを用いる
- i. 線膨張率や体積膨張率を求めることが可能
- j. 表面形状観察、電子線を用いる

### 問 2

無機化合物の物性に関する(1)～(3)の文章の【     】にあてはまるものを(1)～(3)の語群から選び、記号（a、b、c等）で答えよ。

(1) グラファイトと窒化ホウ素 BN を比較すると、いずれも六角網面が積層した構造で、層間の【ア】結合力は弱いためにはく離しやすく、固体潤滑性を示す。六角網面の【イ】混成軌道に対して垂直にある p 軌道には、グラファイトでは電子が【ウ】個入っており、これが自由電子として働くため導電性がある。いっぽう窒化ホウ素では【エ】素の p 軌道に電子が対で入っているため動きにくく、導電性がない。

<語群>

a. 共有、b. ファンデルワールス、c. 水素、d.  $sp^3$ 、e.  $sp^2$ 、f. sp、g. 1、h. 2、  
i. ホウ、j. 窒

(2) 安定化ジルコニアの結晶構造の安定性と酸素イオン伝導性の関係について、蛍石型の立方晶ジルコニアは高温相であり、低温になるに従い、立方晶→【ア】→【イ】と転移する。【ア】→【イ】の転移は【ウ】を伴い、構造が破壊する。Zr<sup>4+</sup>よりイオン半径が【エ】な Ca<sup>2+</sup>、Y<sup>3+</sup>を【オ】固溶させて立方晶を安定化することができる。この固溶により電荷補償のため酸素空孔が生成し、このため酸素イオン伝導性を示す。

<語群>

a. 膨張、b. 収縮、c. 大き、d. 小さ、e. 単斜晶、f. 正方晶、g. 侵入型、h. 置換型

(3) チタン酸バリウムはペロプスガイド型構造であり、チタンが酸素を【ア】配位している。室温付近では【イ】晶であり、配位酸素の重心と【ウ】の位置がずれているため自発分極が現れ、強誘電性を示す。しかし温度を 120 °C 以上に上げて【エ】晶にすると位置のずれが解消して常誘電体となる。

<語群>

a. 立方、b. 単斜、c. 正方、d. チタン、e. バリウム、f. 6、g. 4

### 問3

(1) 無機材料のガラスで典型的なものはシリカ(SiO<sub>2</sub>)を主成分とした酸化物系ガラスである。酸化物系ガラスでガラス化しやすい物質の構造的条件を4点挙げると、

- ① 酸素イオンは3個以上の陽イオンと結合しない。
- ② 酸素多面体は少なくとも3個の角を共有しなければならない。
- ③ 酸素多面体は角を共有し、稜や面を共有しない。
- ④ 陽イオンの酸素配位数は4より小さい。

となる。

これら①～④は、

A：構造にバリエーションを与えるための条件

B：構造を安定化させるための条件

のどちらに分類できるか、回答欄①～④に A または B を記入せよ。

(2) ガラスに関して、下記の文の【ア】～【ケ】にあてはまる適切な語句を、下記語群から選び、記号 (a、b、c 等) で答えよ。

実際のガラスはさまざまな成分から成り、成分は次のように分類される。ガラス形成剤は上記①～④の条件をみたすものであり、 $\text{SiO}_2$  のほか、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、【ア】などがある。

【イ】はガラスの立体網目の重合度を下げ、融点や粘度を低下させるもので、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、【ウ】などである。【エ】はガラス形成剤の一部を置き換えて特性を改善するもので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、【オ】は耐食性向上、【カ】は高屈折率用に効果がある。

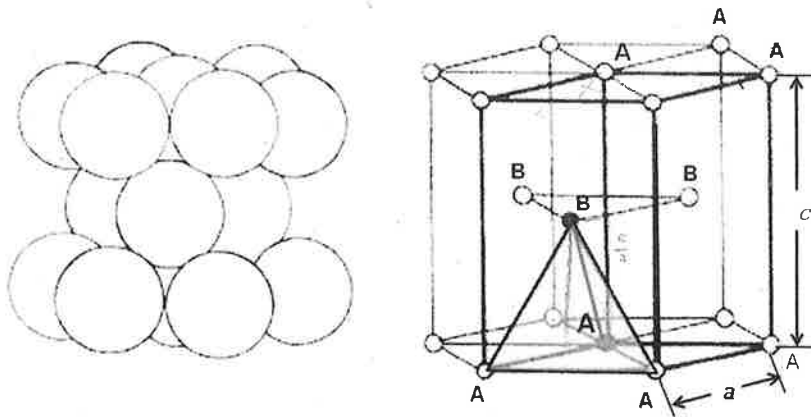
ホウケイ酸塩ガラスは、ケイ酸塩ガラスに  $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加したものである。シリカガラスに  $\text{B}_2\text{O}_3$  のみ添加すると、【キ】が  $\text{SiO}_4$  四面体と結合した構造となり、結合の手の数が【ク】なるので構造は弱くなる。一方、 $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  を同時添加すると、【ケ】が生成して  $\text{SiO}_4$  四面体と結合し安定となる。このガラスは高密度で低熱膨張率であり、理化学用ガラスとして使用される。

<語群>

a. 修飾剤, b. 中間剤, c.  $\text{CaO}$ , d.  $\text{ZnO}$ , e.  $\text{PbO}$ , f.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , g.  $\text{BO}_3$ , h.  $\text{BO}_4$ , i. 少なく, j. 多く

#### 問 4

下図は単体金属の六方最密構造を示す。



(1) 下記の金属のうち、常温で安定な構造として六方最密構造をとるものを3つ選べ。

Al、Ti、Cr、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、 $\alpha$  Sn、W

(2) 理想的な六方最密構造における格子定数の比  $c/a$  を求める。下記文の【ア】～【ウ】に整数を入れよ。

上図のように原子を完全な球として、等価な格子点 (球の中心) A からなる原子層 A と、格子点 B からなる原子層 B の積層 A/B/A/B... の構造を取る。A 層の最近接 A3 点と B1 点は、正四面体 (上右図) の頂点を成すから、線分 AB の長さは、

$$\overline{AB} = \text{【ア】} \times a$$

正四面体の頂点 B から A 層底面に下した垂線の交点を C とすると、

$$c = 2 \times \overline{BC}$$

であるから、

$$c/a = \sqrt{\frac{【イ】}{【ウ】}}$$

である。

### 問5

Ohmの法則について、下記の文章の【ア】～【オ】にあてはまる適切な式、【カ】にあてはまる語句を記入せよ。

真空中で、プラス電荷  $q$ 、質量  $m$  のキャリアに電界  $E$  がかった場合、キャリアには電界  $E$  の向きに力  $F = qE$  がかかり、等加速度運動するため、速度は時間に比例して増加する。ニュートンの法則から、加速度  $a$  は、 $m$ 、 $q$ 、 $E$  を用いて

$$a = 【ア】 \quad \text{-----式1}$$

と表せる。

いっぽう、導体中においては、導体両端に電圧  $V$  をかけ、キャリアに電界  $E$  がかった場合、キャリアは構成原子の格子振動（フォノン）などによって散乱され、単純なモデルでは、加速→散乱（停止）→加速をくりかえしながら電界  $E$  の方向に動く。1回の散乱と散乱の間は、等加速度運動するため、その間の時間  $t$  の移動距離  $l$  は加速度  $a$  を用いて、

$$l = 【イ】 \quad \text{-----式2}$$

さらに式2に式1を代入して、

$$l = 【ウ】$$

と表せる。全体としての平均速度  $v$  はこの移動距離を時間  $t$  で割ったものに近似され、

$$v = \mu E \quad \text{-----式3}$$

と、 $E$  に比例する形で表せる。この比例係数  $\mu$  をキャリアの移動度と呼ぶ。 $\tau = l/2$  を緩和時間と定義し、 $\mu$  を  $q$ 、 $m$ 、 $\tau$  で表わすと、

$$\mu = 【エ】$$

となる。

キャリアの濃度を  $n$  とすると、電流密度  $J$  は、

$$J = qnv \quad \text{-----式4}$$

で表わされ、電流が一定であれば、キャリアは電界  $E$  に対して導体中を一定速度で動くのみなせる。

導体を長さ  $L$ 、断面積  $A$  の直方体とする。式 4 に式 3 を入れ、さらに  $L$ 、 $A$  を用いて電圧  $V$  と電流  $I$  の関係は、

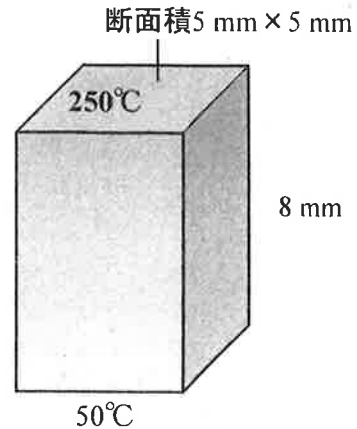
$$V = \text{【 オ 】} \times I$$

とまとめられ、【 オ 】 を抵抗  $R$  として、Ohm の法則が得られる。このように、電界によるキャリア移動に基づいて流れる電流  $I$  を【 カ （片仮名）】電流とよぶ。

問 6

熱電性能に関する下記の文章の【ア】～【ウ】にあてはまる数字を答えよ。

ゼーベック係数  $\alpha = 0.20 \text{ mV K}^{-1}$ 、導電率  $\sigma = 8.0 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ 、熱伝導率  $\kappa = 1.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  の素子がある。断面積が  $P = 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、素子高さ  $H = 8 \text{ mm}$  である。高温側接合部温度  $250^\circ\text{C}$ 、低温側接合部温度  $50^\circ\text{C}$  としたとき、



(1) 素子の性能指数  $Z$  は、  
 $Z = \text{【 ア 】} \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

(2) 開放電圧  $V_0$  は、  
 $V_0 = \text{【 イ 】} \text{ mV}$

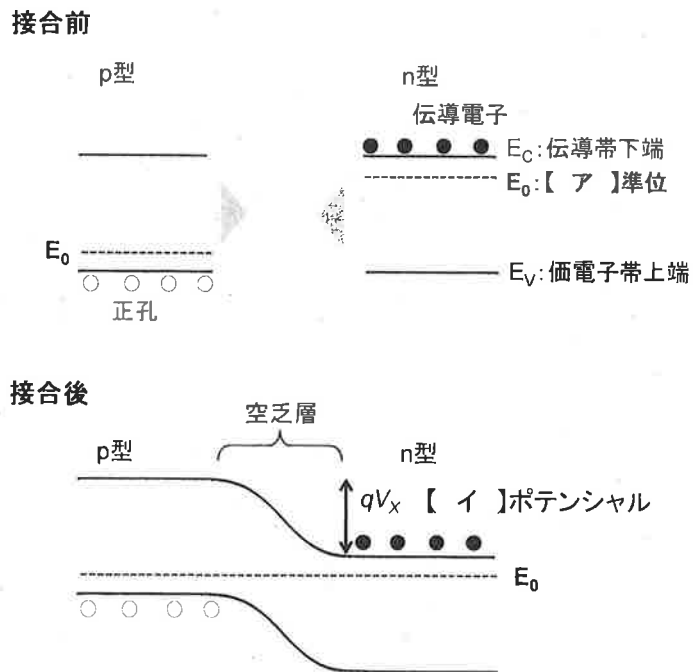
(3) 内部抵抗  $r$  は  $H/P/\sigma$  であるから、短絡電流  $I_s$  は、  
 $I_s = \text{【 ウ 】} \text{ A}$  (アンペア)

問 7

右図は p 型半導体と n 型半導体を理想的に接合した場合のエネルギー帯図を示す。両者のキャリア密度 (p 型半導体の正孔密度と n 型半導体の電子密度) は同じとする。

(1) 下記の文の【ア】、【イ】に当てはまる語を答えよ。

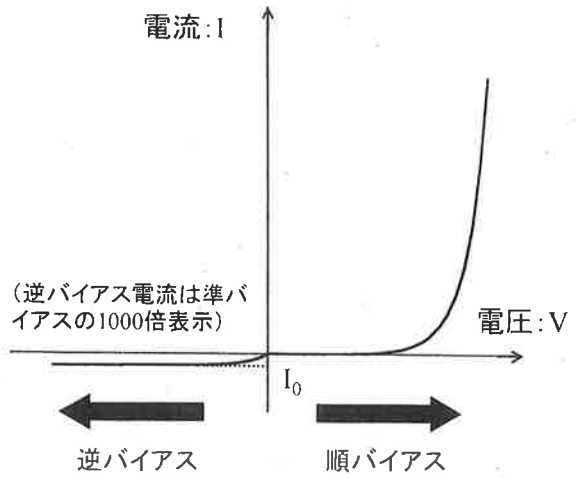
接合界面付近では p 型の正孔が n 型へ、n 型の伝導電子が p 型へそれぞれ拡散し、それぞれ n 型の伝導電子、p 型の正孔と再結合して、キャリアのほとんど無い領域：空乏層ができる。平衡状態では【ア】準位  $E_0$  が一致するので、空乏層において、エネルギー帯が曲がり、障壁 (図中  $qV_x$ ) ができる。このエネルギー障壁を【イ】ポテンシャルと呼ぶ。



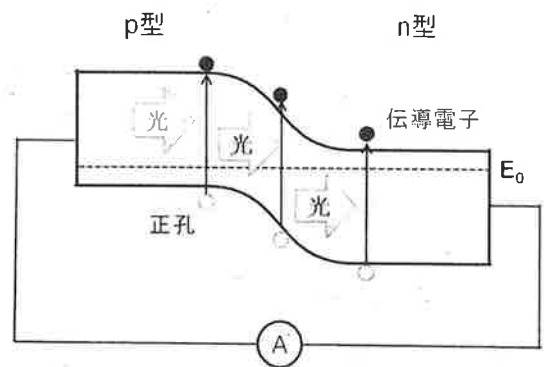
(2) pn 接合ダイオードにバイアス電圧 ( $V$ ) をかけた場合の電流  $I$  は、次式のように指数関数で表される。

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

なお、 $I_0$  は飽和電流 (通常数 nA)、 $q$  はキャリアの電荷、 $k$  はボルツマン係数、 $T$  は絶対温度を示し、理想係数を 1 と仮定している。また、 $I$ - $V$  曲線は右図のようになり、整流作用が認められる。上式を用いて、順バイアスで  $V$  を増やした場合に至る電流の近似式、逆バイアスにおいて電圧  $V$  をマイナス方向に増やした場合に至る電流の近似式、それぞれを比較して、ダイオードの整流作用を説明せよ。なお、温度  $T$  は室温付近で一定とし、逆バイアス電圧範囲は降伏が起こらない範囲を対象とする。



(3) 右図は、pn 接合ダイオードに対して、光を照射した場合のエネルギー状態である。下記の文の【ア】～【カ】に当てはまる語、数字等を答えよ。

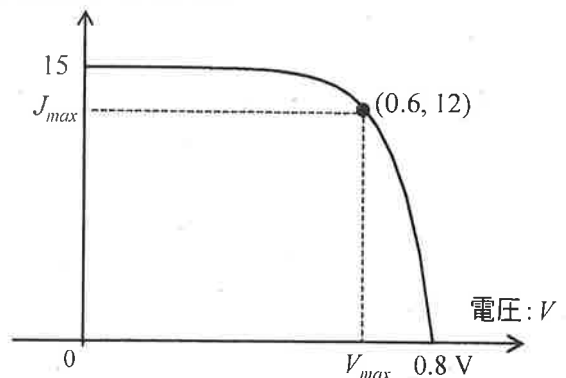


【ア】～【カ】に当てはまる語、数字等を答えよ。  
半導体は、バンドギャップよりも大きなエネルギーに対応する波長の光を吸収し、価電子帯から伝導帯に電子励起が起きる。たとえば、バンドギャップが 2.0 eV の半導体の場合、【ア】nm 以下の波長の光を吸収できる。(※ただし、光速を  $3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、プランク定数を  $4.1 \times 10^{-15} \text{ eV s}$  として、有効数字 2 桁で答えよ。)

pn 接合への光照射によって界面付近で生成した伝導電子や正孔をキャリアとして利用できる。p 型と n 型を外部でつなぐと、キャリアを電流として取り出せ、外部回路を【イ】型端子から【ウ】型端子へ短絡電流  $I_{sc}$  が流れる。これが太陽電池の基本原理である。つぎに、光照射しながらダイオードに順バイアス電圧  $V$  をかけていくと、短絡時と逆方向の電子の拡散も起きやすくなり、電流値は低下する。電流値 0 となる電圧:  $V_{oc}$  は開放電圧と呼ばれる。

ある太陽電池素子に、エアマス 1.5 の疑似太陽光を照射して、光入力パワーが  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  のとき、出力電流を照射面積で割った電流密度  $J$  とバイアス電圧  $V$  の関係が右図のようになるとする。最大出力  $P_{max}$  と  $J_{sc} \times V_{oc}$  の比  $F$

電流密度:  $J / \text{mA cm}^{-2}$



$$F = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

を【エ】因子と呼ぶ。 $P_{max} (= J_{max} \times V_{max})$  を与える電流  $J_{max}$  と電圧  $V_{max}$  が、それぞれ、 $12 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $0.6 \text{ V}$  であるとする、 $F$  は

【オ】、太陽電池素子のエネルギー変換効率は【カ】%である。