

## [専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A ~ F に答えよ.

ペロブスカイト型構造は, 金属酸化物  $ABO_3$  の代表的な結晶構造の一つである (図 1). この構造は  $AO$  からなる(001)面と  $BO_2$  からなる(001)面が交互に積層した構造と見ることができる. 理想的な立方晶のペロブスカイト型構造は, イオンを剛体球で仮定したとき, 全てのイオンが隙間なく配置される場合に実現されやすい. この条件を数値的に表現したのが Goldschmidt の許容因子  $t$  であり,  $SrTiO_3$  はその典型 ( $t \approx 1$ ) とされている.  $Sr$  を  $Ca$  に置き換えた場合, A がより  ことから,  $t$  は 1 からずれ, 対称性が下がることが予想される. 実際,  $CaTiO_3$  は Ti を囲む酸素の配位構造が傾いており, 立方晶より対称性の低い  の格子をとる.  $BaTiO_3$  も  $t$  が 1 からずれており, Ti と酸素の相対位置のずれによって  $z$  方向に伸びた  の格子をとる. この構造は  $BaTiO_3$  の強い  の起源になっている. なお, この文中で取り上げた構造は常温常圧における安定相のものである.

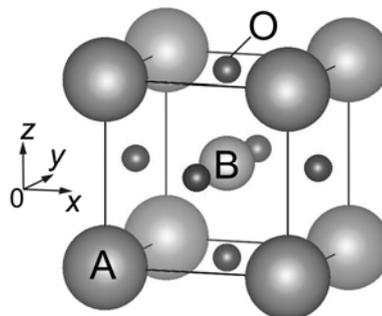


図 1 ペロブスカイト型構造の単位格子.

問 A 空欄  ~  に入る適切な語句を下記の中から選んで答えよ. ただし, 一つの語句は一度しか使えない.

金属性 誘電性 磁性 イオン性 大きい 小さい 硬い 柔らかい  
 正方晶 六方晶 直方晶

問 B 図 1 のペロブスカイト型構造において、A および B のカチオンについて、酸素の配位数をそれぞれ答えよ。

問 C 立方晶のペロブスカイト型構造の場合、Goldschmidt の許容因子  $t$  は、AO 面の対角線の長さ  $L_A$  と  $BO_2$  面の対角線の長さ  $L_B$  の比  $L_A/L_B$  で与えられる。イオン半径 ( $r_A, r_B, r_O$ ) を用いて  $t$  を表せ。

問 D 酸素の作る正八面体が傾くことによって結晶の対称性が下がる例として、立方晶 (格子定数  $0.400 \text{ nm}$ ) のペロブスカイト型構造の正八面体が  $z$  軸についてのみ回転した場合を考える (図 2)。回転角を  $\pm 5^\circ$ 、八面体の形および大きさは変わらない、 $z$  方向の周期は変化しないとして、最小の単位格子の結晶系と  $xy$  面内の格子定数を有効数字 3 桁で答えよ。なお、A 原子の位置は正八面体を作る格子に合わせて変位するとして、考慮しなくてよい。

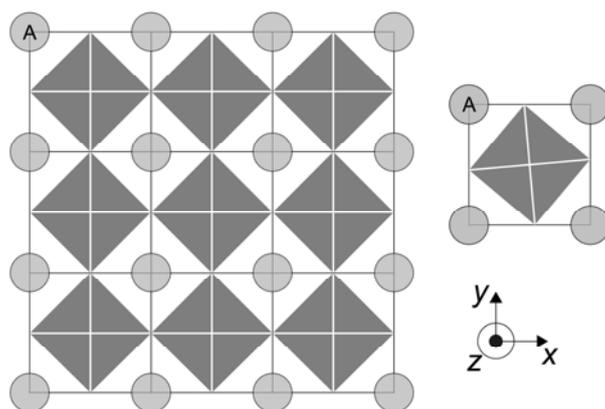


図 2 (左) 立方晶の八面体が傾いていない格子。(右) 八面体が  $z$  軸について  $+5^\circ$  回転した様子の模式図。

問 E BaTiO<sub>3</sub> は、130 °C以上で立方晶をとる。低温相および高温相の粉末 X 線回折データ (X 線の波長 : 0.154 nm) を図 3 に示す。なお、表示範囲より低角側にピークは存在しない。以下の (a) ~ (d) に答えよ。

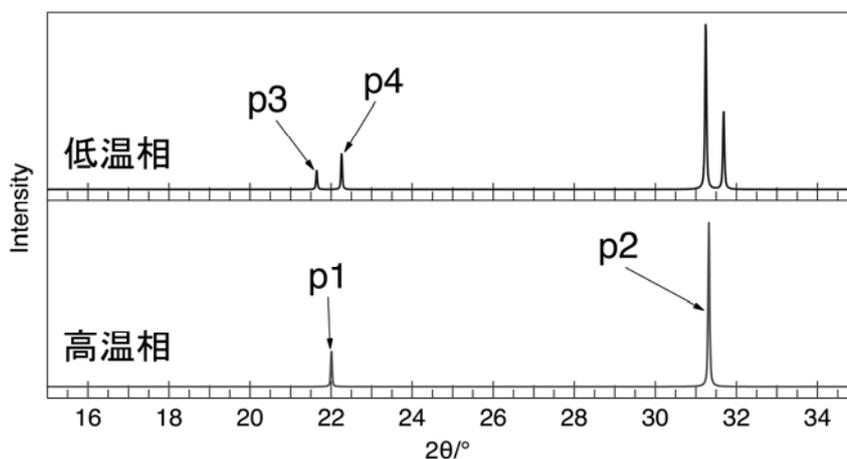


図 3 BaTiO<sub>3</sub> の粉末 X 線回折パターン。

- (a) 高温相の BaTiO<sub>3</sub> 結晶の Bravais 格子を答えよ。
- (b) 22.0°に観測された p1 は (001) 面による回折線である。格子定数を有効数字 3 桁で答えよ。
- (c) p2, p3 および p4 の回折線に対応する Miller 面指数をそれぞれ答えよ。ただし、低温相の方位については文章の記述と対応させること。また、等価な面は一つにまとめ、自然数のみを使うこと。
- (d) p3 と p4 について、回折線の強度差の理由を説明せよ。

問 F LaMnO<sub>3</sub> もペロブスカイト型構造をとる。以下の (a) ~ (b) に答えよ。

- (a) LaMnO<sub>3</sub> の Mn イオンの価数を答えよ。
- (b) LaMnO<sub>3</sub> 結晶の酸素の八面体は歪んでいる。歪んだ八面体配置が安定化する理由を、以下の語句を全て使用して 80 字程度で説明せよ。

軌道の縮退 スピン d 電子数

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A ~ F に答えよ. なお, 必要であれば以下の数値を使ってよい.

Planck 定数  $6.63 \times 10^{-34}$  J s, 光速  $3.00 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>, 電気素量  $1.60 \times 10^{-19}$  C

結晶では, 近接する原子の原子軌道が  を形成し,  が結晶全体に広がると, エネルギー準位のバンドが生じる. 固体が導体になるか, 絶縁体になるか, あるいは半導体になるかは, バンドの構造と電子の占有状態から理解できる. 導体では, 満たされた  と空の  のエネルギー差がほとんどなく, 電子は容易に結晶全体を動きまわることができる. 固体 Li の場合, 2s バンドのうち電子が占有するのは  % である. 残りは空であるため, 導体となる. 一方, Be 原子は  個の価電子を持つため, 固体 Be において 2s バンドのみを考えると占有率は  % となり, ①伝導性を説明することができない.

②真性半導体におけるキャリア密度は温度が上がるにつれ増大する. 純粋な Si に 15 族元素をドーピングすると, 不純物原子の最外殻の  個の電子のうち  個は結合の形成に, 残りの電子が伝導性に寄与する. このため純粋な Si に比べて電気伝導率が増大し,  型半導体となる. 13 族元素をドーピングした場合には, 不純物原子の  個の最外殻電子全てが結合に寄与しても Si の結合を満たすことができない. その結果生じる正孔が電荷の移動を担う  型半導体となる.  型と  型の半導体を接合して, 電流を与えると接合部で電子と正孔が結合して発光するデバイスを作ることができる. ③GaAs はバンドギャップが 1.4 eV であり, 発光デバイスとして利用できる. 一方, ④Si はバンドギャップが同程度だが, ほとんど発光しない.

問 A 空欄  ~  に入る適切な語句, 記号, 数字を答えよ.

問 B 下線①に関して, 固体 Be の伝導性の理由を 80 字程度で説明せよ.

問 C 下線②に関して, 以下の (a) ~ (c) に答えよ.

(a) 温度が上がるにつれてキャリア密度が増大する理由を以下の語句を全て用いて説明せよ.

価電子帯, 伝導帯, 電子, 正孔

(b) 温度 300 K における純粋な Si の電気伝導率を  $\text{S m}^{-1}$  ( $=\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) 単位で求め, 有効数字 3 桁で答えよ. ただし, 電子と正孔の濃度を  $1.07 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ , 電子移動度を  $0.135 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 正孔移動度を  $0.0480 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  とする.

(c) 真性半導体において, 電気伝導率  $\sigma$  が温度  $T$  に対して Arrhenius の式

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

で表される依存性を示すとき, バンドギャップを表す式を答えよ.

ここで,  $E_A$  は活性化エネルギー,  $k$  は Boltzmann 定数である.

問 D 下線③に関して, GaAs におけるバンド間遷移に伴う発光波長を nm 単位で求め, 有効数字 2 桁で答えよ.

問 E 下線④の理由を, 以下の語句を全て用いて説明せよ.

価電子帯, 伝導帯, 格子振動

問 F 金属酸化物のなかには, 化学量論係数の変化や欠陥の存在により半導体の性質を示すものがある. 以下の (a) ~ (c) の酸化物を  型半導体と  型半導体に分類せよ. ただし, (a) ~ (c) のそれぞれの組について, 一方が  型半導体に, 他方が  型半導体になる.

(a)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$

(b)  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

(c)  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$