

テクニカルレター

ランタン-ストロンチウム-ガリウム-ニオブを主成分とする酸化物の
分解法及び誘導結合プラズマ発光分光法による分析真壁 完一^①, 高田九二雄¹, 我妻 和明¹Dissolution procedure for the determination of major and minor elements in
La-Sr-Ga-Nb oxide by inductively coupled plasma-optical emission spectrometryKan-ichi MAKABE¹, Kunio TAKADA¹ and Kazuaki WAGATSUMA¹¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aobaku-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

(Received 3 September 2003, Accepted 8 October 2003)

This paper describes a dissolution method for La-Sr-Ga-Nb (LSGN) oxide samples, which are hardly decomposed by conventional acid treatments. The LSGN oxides are not dissolved in any acid solution and do not undergo fusion with alkaline reagents, such as Na_2CO_3 . However, the sample can undergo fusion with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ powder. A sample (50 mg) was fused with 1 g of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a Pt crucible, whose inside wall was covered with pre-melted $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1 g). The melted product was cooled and then dissolved with a mixture of 30 ml HNO_3 (1 : 1), 2.5 ml H_2O_2 , and 1 g tartaric acid. After the addition of 1.5 ml of H_2O_2 and 5 ml of an Y solution (5 mg/ml) as an internal standard, the solution was diluted to 100 ml and measured by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Two samples having different chemical compositions were analyzed to yield each in good agreement with the analytical values between two individual measurements.

Keywords : La-Sr-Ga-Nb oxid; fusion with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; ICP-OES.

1 緒 言

一般的に発光ダイオード (light emitting diode, LED) などをはじめ半導体は、安定した基板の上に蒸着法等によって形成され、使用されている。その際基板に求められるものは、第1に半導体を構成する材料の結晶構造空間群 (格子定数) と等しいか、できるだけ近接していること、第2に膨張係数が近いことが望まれる¹⁾。近年 LED 用素材としての窒化ガリウム (GaN) は、高輝度の青色 LED として飛躍的な応用範囲の拡大がもたらされ、大きな関心と工業化が進められている^{2,3)}。現在、GaN の基板としてサファイアが使われているが、格子定数の違いがあり不安定である。そこで近年ペロブスカイト型酸化物結晶である NdGaO_3 や $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ (LSAT) が基板として使用

されている。しかし、これらも GaN の基板としてまだ不十分であり、新たな基板を求めて、今多くの研究・開発が進められている^{4,5)}。

表題の La-Sr-Ga-Nb (LSGN) 酸化物も、有力な基板材料の一つとして研究されており、その化学量論的な組成を明らかにする高精度の分析法の確立も求められている。特に誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) で組成分析を行う場合には、単に溶液化の可/不可のみでなく、発光強度測定において高い精度が得られる試料調製法を選択することも必要である。

LSGN 酸化物を構成するそれぞれ各元素単独の酸化物の溶解は、フッ化水素酸を含めた無機酸などの混合試薬による分解や、融剤とともににつばで溶融分解することなどによって行っている。しかし、今回のペロブスカイト型 LSGN 酸化物結晶は、無機酸による分解が困難な試料に適用されている硫酸水素カリウム (KHSO_4) や炭酸ナトリ

¹ 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平
2-1-1

Table 1 Instruments and the operating conditions

ICP source	Hitachi P-5200 ICP emission system		
Plasma operating power	1.0 kW		
Frequency	27.12 MHz		
Argon gas flow rates			
Outer gas	12 l/min		
Intermediate gas	0.5 l/min		
Carrier gas	0.5 l/min		
Spectrometer			
Type	Vertical dualmonochromator		
Mounting	Czerny-Turner type		
Focal Distance	750 nm		
Grating	Spectrometer 1	Spectrometer 2	
Slit width	3600 grooves/mm	1200 grooves/mm	
Slit height	30 μ m	30 μ m	
Reciprocal linear dispersion	10 mm	10 mm	
(1st. order)	0.29 nm/mm	1.06 nm/mm	
Observation height	15 mm above load coil		
Optical path	in air		
Photomultiplier voltage	350 \sim 750 V		
Fixed-wavelength mode	integration time: 3 s \times 3 times		
Spectral line employed/nm			
(Spectrometer 1: analytical element lines; Spectrometer 2: internal standard line)			
La II 412.323, Al I 396.152,	Sr II 346.446, Ta II 268.517,	Ga I 417.206, Fe II 259.940,	Nb II 309.418, Y II 371.030 (internal standard line)

ウム (Na_2CO_3) などによる加熱溶融によっても分解しなかった。

そこで蛍光 X 線分析法で Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 の分析の際に、溶融試薬として使用されているホウ酸リチウム⁶⁾⁷⁾を参考に、幾つかの溶融剤の検討を行った。その結果、四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を用いる溶融によって、試料を溶液化することができた。本報ではその溶液化の方法を詳細に紹介し、その溶液を用いて ICP-OES による組成分析を行ったので、その結果を報告する。

2 実験

2・1 装置

使用した日立 P-5200 ICP 発光分光分析装置、及びその操作条件、及び分析に使用したスペクトル線を Table 1 に示す。

2・2 試薬及び標準溶液

定量分析用の標準溶液を調製するために高純度金属又は酸化物試薬を使用した。

各元素の標準溶液濃度は 1.00 mg/ml となるよう、次のように調製した。

ランタン標準溶液: 酸化ランタン (La_2O_3 , 99.99%) 1.173 g を 7 M 硝酸 30 ml で加熱溶解する。常温まで冷却後、1000 ml メスフラスコに移し入れ、蒸留水で標線まで合わせる。

ストロンチウム標準溶液: 炭酸ストロンチウム (SrCO_3 , 99.99%) 1.685 g を 7 M 硝酸 30 ml で加熱溶解する。冷却

後、1000 ml メスフラスコに移し入れ、蒸留水で標線まで合わせる。

ガリウム標準溶液: ガリウム金属 (99.9999%) 1000 mg を 6 M 塩酸 50 ml で加熱分解する。冷却後 1000 ml メスフラスコに移し入れ、蒸留水で標線まで合わせる。

ニオブ標準溶液: ニオブ金属 (99.95%) 500 mg を白金皿 (容量 200 ml) に入れ、7 M 硝酸 25 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて加熱分解し、18 M 硫酸を 20 ml 加えて、硫酸白煙が生じるまで加熱する。冷却後蒸留水を加えて 500 ml メスフラスコに移し入れ、過酸化水素 10 ml を加えて蒸留水にて標線に合わせる。

アルミニウム標準溶液: アルミニウム金属 (99.99%) 1000 mg を 6 M 塩酸 50 ml で加熱分解する。冷却後 1000 ml メスフラスコに移し入れ、蒸留水で標線まで合わせる。

タンタル標準溶液: タンタル金属 (99.99%) 250 mg を白金皿 (容量 200 ml) に入れ、7 M 硝酸 25 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて加熱分解し、18 M 硫酸を 25 ml 加えて硫酸白煙が生じるまで加熱する。冷却後、蒸留水を加えて 250 ml メスフラスコに移し入れ、過酸化水素 10 ml を加えて蒸留水にて標線に合わせる。

鉄標準溶液: 純鉄 (99.995%) 1000 mg を 7 M 硝酸 50 ml で加熱溶解する。冷却後、1000 ml メスフラスコに移し入れ、蒸留水で標線まで合わせる。

四ホウ酸ナトリウム: 特級無水四ホウ酸ナトリウムを用いた。

酒石酸: 特級酒石酸を用いた。

その他の試薬は分析用試薬を使用した。

Table 2 Analytical results of La-Sr-Ga-Nb oxides

Sample	Analytical results (mass%, average value)								
	La	Sr	Ga	Nb	Al	Ta	Fe	O	Total
A-1	7.15	34.9	16.6	17.5	0.34	1.04	<0.005	21.6	99.13
A-2	7.22	34.7	16.6	17.6	0.34	1.03	<0.005	21.6	99.07
B-1	7.62	34.8	17.5	18.0	0.16	0.05	0.012	21.6	99.74
B-2	7.48	35.0	17.5	18.1	0.15	0.06	0.012	21.6	99.90

3 結果と考察

3・1 試料分解法の検討

マトリックス元素としてニオブ、加えて微量のタンタルを含む LSGN 型酸化物は、特に溶液化が難しい試料である。一般的に試料の分解には、無機酸による分解、及び硫酸水素カリウム、炭酸ナトリウムなどの融剤を用いて溶融し、試料を無機酸や水に溶解しやすい状態に変化させた後、水溶液としている。今回の試料については、次のような方法で分解を試みた。

① 酸分解：試料 100 mg を 200 ml ピーカーに入れ、混酸 (HCl : HNO₃ : H₂O = 1 : 1 : 2) 25 ml を加えて約 30 分加熱し、分解することを試みたが、ほとんど分解しなかった。

② 酸性塩溶融：試料 100 mg を白金るつぼに入れ、KHSO₄ 2.0 g を加えて、5 分間赤熱溶融する。冷却後 200 ml ピーカーに入れ、硝酸 (1+1) 25 ml と過酸化水素水 2.0 ml を加え、加熱し分解を試みたが、完全に分解しなかった。赤熱溶融時間を 10 分間と 20 分間に延長したが、いずれも分解しなかった。

③ アルカリ塩溶融 1：試料 100 mg を白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウム 2.0 g を加えて、約 30 分間赤熱溶融する。冷却後 200 ml ピーカーに入れ、硝酸 (1+1) 25 ml と過酸化水素水 2.0 ml を加え、加熱し分解を試みたが、完全に分解しなかった。

④ アルカリ塩溶融 2：以上のように分解しなかったので、蛍光 X 線分析法で用いられている四ホウ酸ナトリウムによる試料溶融法^{6,7)}を応用した。試料と融解試薬の混合を良くするために白金るつぼに四ホウ酸ナトリウム 1.0 g を加えて加熱融解しライニングしたるつぼに試料 100 mg を入れ、更に四ホウ酸ナトリウム 1.0 g を加え約 20 分間赤熱溶融した。冷却後白金るつぼを 200 ml ピーカーに入れ硝酸 (1+1) 30 ml と酒石酸 1.0 g を加え、加熱溶解した。白金るつぼに溶融物が付着しているときは硝酸 (1+1) 5 ml と過酸化水素水 2.5 ml を加え、加熱することで完全に分解ができた。

3・2 分析操作

以上の分解法の検討の結果、試料は上記 ④ の溶融法に

よって分解することができたので、次のような分析操作法によって定量を行った。

あらかじめ、白金るつぼに四ホウ酸ナトリウム 1 g を入れ加熱溶融し、るつぼ内部に四ホウ酸ナトリウムをライニングした後、試料 50 mg 及び更に四ホウ酸ナトリウム 1 g を加えてよくかくはんした後、20 分溶融する。

放冷の後、溶融処理を行った白金るつぼを 200 ml ピーカーに入れ、硝酸 (1+1) 30 ml、過酸化水素水 2.5 ml と酒石酸 1 g を加え、静かに加熱し溶解する。

完全に溶融物が溶解しない場合には、更に硝酸 (1+1) 5 ml を加え、加熱溶解する。

冷却後 100 ml メスフラスコに水で洗い移し、過酸化水素水 1.5 ml を加える。

内標準としてイットリウム 5 mg/ml 溶液を 5 ml を加え、水で標線に合わせて定容とする。

3・3 測定方法

以上のようにして得られた溶液を、ICP-OES 装置によって試料の主成分元素を測定、定量した。その際共存元素の分光干渉に留意し、壇崎により報告されている逐次補正法等^{8,9)}を参考に、共存元素による非分光干渉等を考慮し、分析を行った¹⁰⁾。

3・4 分析結果

以上のようにして得られた溶液を Table 2 に示す。この結果は、同じ試料について任意に 2 か所からサンプリングした定量値を示した。

ただし、酸素分析値は ICP-OES による測定とは別にサンプリングした試料について、ヘリウム搬送加熱融解赤外線吸収法 (酸素窒素同時分析装置 LECO TC-436) により分析した酸素分析値の平均値を表示した。試料主成分の全元素分析結果から、各試料とも 2 回の分析の合計値は、よく一致していた。

4 まとめ

LSGN 酸化物試料の溶液化は、四ホウ酸ナトリウムによる溶融法によってのみ可能であり、その他の酸分解法やアルカリ溶融法では不可能であった。四ホウ酸ナトリウム溶融法により調製した溶液を用いて、試料中の主成分元素及

び微量元素を精度よく分析することができた。

文 献

- 1) H. J. Scheel, C. Klemenz: "Growth modes and perfection of epitaxial GaN layers Proceedings of the first symposium on III-V nitride Materials and Processes", p. 20 (1996), (The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey).
- 2) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1687 (1994).
- 3) S. Nakamura, T. Mukai, N. Iwasa, S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L797 (1995).
- 4) H. Okazaki, A. Arakawa, T. Asahi, O. Oda, K. Aiki: *Solid-State Electronics*, **41**, No. 2, 263 (1997).
- 5) K. Shimamura, H. Tabata, V. V. Kochurikhim, T. Fukuda: *J. Crystal Growth*, **194**, 209 (1998).
- 6) JIS M8205, 鉄鉱石の蛍光X線分析方法 (1983).
- 7) 大野勝美, 川瀬晃, 中村利廣: "X線分析法", 日本分析学会編, p. 133 (1987), (共立出版).
- 8) 壇崎祐悦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 613 (2002).
- 9) 壇崎祐悦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 983 (2002).
- 10) 壇崎祐悦, 我妻和明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 347 (2002).