

ガラスにおける希土類イオンの様々な作用

京都大学大学院 人間・環境学研究科

田部 勢津久

Various Actions of Rare Earth Ions in Glasses

Setsuhisa Tanabe

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

以下は、上記のテーマについてレポート課題を受けた A 君が某大学の B 先生の所を尋ねたときの会話記録である。

A : B 先生、ガラスと希土類イオンの関係について教えて欲しいのですが。

B : うん、ガラスについては、君も大学院で研究テーマにしているので、良いとして、まず「希土類」の定義から確認してみよう。周期律表はもうよく知っているよね。

A : はい。希土類というのは下の欄外に並んでいる十数種類の元素ですよ。

B : だいたいの理解は良い。通常、長周期型の周期律表を見ると欄外に 14 種類の元素群が 2 段に分けて書いてある。上がランタニド、下がアクチニドで、実際はⅢB 族の第 6、第 7 周期に位置しているランタン (La)、アクチニウム (Ac) に続き、ⅣB 族である、右隣の Hf (ハフニウム)、Rf (ラザフォニウム) までの間を埋める元素群のことだ。アクチニドは放射性元素が多く、通常は「希土類」には含めないことが多い。

A : ウラン、プルトニウムはアクチニドなんですね。

B : そう、こちらも核廃棄物固化処理の関係で、ガラスとの関わりが深いともいえる。ところでなぜ、14 種類あるか知ってるかい？

A : f 軌道が 7 つあるからですよ。Pauli の排他原理から一つの電子軌道にはスピンのことなる 2 個の電子まで収容できる。

B : そう、f 軌道とは方位量子数 l が 3 の軌道に対応するので $2 \times 3 + 1 = 7$ つ、主量子数 n が 3 以下では存在せず、初めて現れるのは、 $n = l + 1 = 4$ となる。 $l = 2$ については、3d が初めて d 軌道であるのに対応している。なぜかこちらの遷移金属元素は優遇されていて周期律表の欄内にある。4f 軌道は $n + l = 7$ なので、原子の電子軌道の安定性から考えると 6s 軌道の次に電子が収容される軌道ということになり、Cs, Ba の次に登場するのが La というわけだ。

A : 同じように 5f 軌道も 14 個電子が収容できる、これがアクチニド！

B : 理解が早い。いずれの元素もイオン化するときは 2 個の 6s (7s) 電子と一ヶの 4f (5f) 電子 (場合によっては 5d, 6d 電子) を放出して、3 価が安定なのはⅢB 族たる所以だろう。

A : 同族の Y, Sc も 3 価だけしか採りませんね。

表1 周期律表 (ヒューイ無機化学) (東京化学同人) より)

副殻が満たされていく

主量子数	ns	$(n-1)d$	np
1	1 H 2 He		
2	3 Li 4 Be		5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne
3	11 Na 12 Mg	13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar	
4	19 K 20 Ca	21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn	31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr
5	37 Rb 38 Sr	39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd	49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe
6	55 Cs 56 Ba	57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu	72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg
7	87 Fr 88 Ra	89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr	81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn

(n-2)f

B: Sc, Y は中性では, $3d^1, 4d^1$ が最外殻電子で, イオン化の際は $4s^2, 5s^2$ と一緒に合計 3 ヶ電子を失う。原子番号の関係で f 軌道は未だ出てこないが, これらも「希土類」に含めることが多い。

A: 結晶構造はどうなんですか?

B: 酸化物に関して言えば, $\text{Sc}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ は重希土類のセスキ酸化物と同型の C 型立方晶を採る。

A: 重希土ということは軽希土類もある?

B: そう, 言い忘れていたが, 例えば La から始まる 15 種類の元素を原子番号 (原子量) の大小で, 重軽の 2 種類, あるいは重中軽の 3 種類に分類することもある。番号が若い方が軽希土で La~Nd (Pm は放射性短寿命核種で除く), Sm~Gd 当たりを中希土, Dy~Lu までを重希土と分類すると, それぞれの酸化物は, A 型六方晶 (カチオン 7 配位), B 型単斜晶 (同 7 配位), C 型立方晶 (同 6 配位) を採ることが多いので, 分類が便利だ。

A: ずっと番号が若い Sc, Y が重希土酸化物と同じ結晶構造を採るのはなぜですか?

B: 「ランタニド収縮」は教養の無機化学で習ったのではないかな?

A: わかりました。ええと, イオン性化合物での 3 価イオンで考えると, 最外殻電子配置が, $5s^2 5p^6$ で希ガスの Xe と同じ。違いは 4f 電子数だけど 4f 軌道は内殻にあり遮蔽されているので, イオン半径は有効核電荷の増大と共に減少する...

B: さすが大学院入試に合格しているだけのことはあるね。だから, Y^{3+} イオンはランタニドでは $\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ とほぼ同じイオン半径で, 各種化合物も同じ結晶構造で, 格子定数も等しい。 Sc^{3+} は最も小さい Lu^{3+} よりも小さいので, Sc_2O_3 などの単純酸化物は同型だが, 例えば YAG などのガーネット結晶にドーピングすると Lu は Y サイト (八配位) を置換するのに対して, Sc は Al の八面体サイト (六配位) の方を置換する。

A: ガラス中ではどうなんですか?

B: 非晶質の中で配位数は一義的に決まらない場合も多いが, 組成によって, 6 配位から 12 配位までとれる。

A：ペロブスカイトのAサイトは12配位ですね。

B：そう， LaAlO_3 などは BaTiO_3 と晶系は違うが類似の結晶構造だ。ただし，重希土類で小さくなってくるとイオン半径比の関係で熱力学的に不安定になり，相図を見ても安定温度範囲が狭くなる。

A：そうすると，他の3価イオンのようにガラス網目形成や中間酸化物には分類されないのですか？

B：網目形成酸化物や中間酸化物と呼ばれるモノは，ガラスネットワークの中で4配位，少なくとも6配位以下の多面体を作り，酸素を頂点共有するのが条件と考えられる。 Al^{3+} ， Ga^{3+} よりもかなり大きいし，電気陰性度や塩基性度で分類すると，価数は違うが，むしろアルカリ土類の方に近いと言えないこともない。200年前の化学ではきちんと区別されていなかったのだから，「稀な土類」と命名された所以でもある。

A：そうすると非架橋酸素に囲まれると考えて良いのでしょうか？

B：少なくとも他の網目修飾（塩基性）酸化物を含む組成ではそうらしい。EXAFSやメスバウアー分光による構造解析もされている。ちなみにこういった組成のガラスでは局所的に塩基性度が高く，配位数も高くない（6～8）環境にあることが示されている。

A：証拠はあるのですか？

B：直接的な構造解析は今言った分光法があるが，光物性が配位子場構造で変わってくる。

A：だとするとレーザーや光増幅器のガラスの発振波長もホスト組成で変わるんですか？

B：うん，いや4f-4f電子遷移が関わる光吸収や発光の場合，重心波長は少ししか変わらないといった方がいいだろう。しかしスペクトルの線幅，分裂の仕方，電子遷移確率や，発光の量子効率結構変わる。

A：遷移金属である，たとえばクロムなんかはルビー（赤）とエメラルド（緑）で，極端に変

わりますけど，3d電子とは違うんですね。

B：4f電子は $5s^2 5p^6$ に遮蔽されている，いわば内殻電子なので，配位子場や格子振動の影響が少ないので，波長や本来狭い線幅は極端には変わらない。ところが Ce^{3+} や Eu^{2+} イオンの発光は5d-4f遷移が関わってくるのでこちらは大きく変わる。大雑把に例えば配位子アニオンが変わる，フッ化物，酸化物，窒化物，硫化物では，発光波長が紫外→青→緑→赤（化合物との対応は不同，一部例外もあり）まで変わる。

A：それは5d軌道が外殻だからですね。

B：理解がいいぞ。今言った2種類のイオンは特に5d軌道のエネルギーが低めで，身近に蛍光体として，あるいは Ce^{3+} ：LiSAFなどは紫外の波長可変レーザーとして使われている。

A：身近な蛍光体って何がありますか？

B：白色LEDは知っているだろう。あれはInGaN青色LEDがベースって言うのは知っているかな？

A：中村修二さんのですね。

B：あれに使われているのが主に Ce^{3+} ：YAGや Eu^{2+} ：CaSの蛍光体結晶だ。前者は460 nmのLED光を最もよく吸収して，570 nmの黄色い蛍光を発している。青と黄色が混じると白く見える。

A：補色の関係ですね。

B：そう，しかもこの Ce^{3+} の蛍光は結構ブロードなので，太陽光ほどではないが，そこそこ演色性が高い。

A：演色性って何ですか？

B：簡単に言えば色の再現性だ。アレクサンドライト（ Cr^{3+} ： BeAl_2O_4 ）がカメレオン宝石と言われているのは知っているよね。物質の色は人間の目が見ているわけだが，物質本来の光物性だけでなく，光源のスペクトルに依存する。そう，せっかくだから，ここにネオジ（Nd）ドープレーザーガラスを例にとってみよう。何色に見えるかい？

A：青紫というより，ブルーに近いです。

B：じゃあ，窓際に行こう。太陽に透かしてみ

れば？

A：赤紫です。全然違いますね。人間の目って結構いい加減なんですね。

B：いい加減なのは人間の目じゃなくて蛍光灯の方だよ。蛍光灯は放電で発生した水銀の紫外線で、青緑赤の3種類の希土類蛍光体を励起して疑似白色を作っている。RGBの輝線いずれもシャープなので、物によっては、正確には、物質の吸収スペクトル形状によっては色の再現性が太陽光を光源とした場合と全く違うわけだ。

A：じゃあ照明用の光源としては今までのブラウン管カラーテレビや蛍光灯のRGB構成蛍光体よりそれ以外の物が必要ですね。ガラスは使えないのですか？

B：行けると思う。

A：その当たりが聞きたいのですが。

B：まあ待て。もう少し現状のガラスと希土類の関わりについての話を続けよう。よく使われている希土類含有ガラスを大雑把に分類すると、4f電子の機能を利用している物と、していない物に分けることが出来る。後者の代表がレンズだが、これは前者より市場が大きいが故に、希土類産業の発展と密接に関わっている。

A：分離精製、高純度化と関係した話ですね。

B：1960年代以前は、例えば高純度生成の技術が不十分で、その必要性が低い研磨剤や触媒としては混合希土類ものが使用されていた。例えばCeO₂は優れたガラス研磨剤だが、純度はそれほど重要でない。60年代後半カラーTVのEu³⁺蛍光体の開発のころから、99.99%以上の高純度試薬が要求されてくるようになる。

A：レンズのガラスでもLaが重要だと聞きました。これも精製されてないと他のランタニドの色が混じって、マズそうですね。

B：そう、それまでの鉛含有高屈折率ガラスは、カットクリスタルなど装飾用にはよいが、カメラレンズとしては色収差が問題になる。青と赤の光で焦点がずれてしまう。

A：Pb²⁺イオンは6s電子を2ケ持っているの

で、紫外から可視域に掛けてs→p遷移による吸収があり、黄色く着色すると習いました。

B：そうガラス科学では光学的塩基性度という概念がよく使われるね。着色も問題だが、たとえば吸収が紫外でも、この共鳴振動子波長が可視域に近ければ近いほど、屈折率の波長分散も大きくなる。

A：そこでLa含有ガラスが開発された。

B：高屈折率低分散が理想のレンズ特性だが、La³⁺イオンはPb²⁺ほどでないが電子分極能が大きく、希ガスXeと等電子配置なので、共鳴吸収も真空紫外域までない。希土類精製技術の発展を促したガラス産業が、カメラレンズ用のLaガラスであったというわけだ。4f電子は出てこないだろ。

A：肩すかしを喰らった様な、ちょっと意外ですね。今日はレーザガラスから光ファイバ通信の話も聞きたかったのですが。4f電子の活躍しない材料もまだあるんですか？

B：ああ、あるとも。構造材料としての高強度ガラスで活躍している。ところで、1987年前後に開発された酸化物高温超伝導体は知ってるね。

A：はい希土類と銅の複合酸化物で、3回生の学生実験でYBa₂Cu₃O₇セラミックスを作って電気抵抗を測りました。転移温度(Tc)が90Kで、初めて液体窒素温度を抜いたやつですね。僕らは当たり前の現象だと思っていましたが。

B：... (世代の差を感じショックを受ける) まあいい。そのYを別のランタニドで置換しても、一部を除いて結晶構造やTcは殆ど変わらない。

A：希土類イオンの4f電子はCu-Oの2次元、一次元鎖の電子構造に影響を与えることなく、結晶構造の形成に役立っている。

B：よく勉強しているね。構造材料としての役割はガラスでも似た例があり、例えば機械的性質の一つである弾性率を向上させる役割がある。

A：アルミナは効きませんか？ 先週借りた本

がここにあるのですが、ヤング率は Al_2O_3 (390 GPa) の方が Y_2O_3 (175 GPa) より高いはずですが。両方カチオンは 6 配位だけど、原子パッキングの小さいアルミナが高いはずですよ。類似の構造を採る固体では、体積弾性率は原子容の $-4/3$ 乗に比例する、と大学院の講義で習いましたが。

B: その通り、同じ量論組成の酸化物結晶どうして比べるとそうだ。ところが、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の 3 成分系で、Al を減らして Y を増やすと、ヤング率は向上する。

A: ガラス中では「類似の構造」ではない、わけですか? Al の配位数と関係ありそうですね。網目形成イオンは 4 配位になって原子パッキングが低下する。Y は高配位数を採ろうとする。

B: そんなところだと思う。 Y_2O_3 を含んだガラスは高弾性が要求されるハードディスクの基板としてとして実用化されている。酸化物ガラスで最も高い弾性率を有しているのは、Y が重希土を含む系かも知れない。

A: 融点高そうですね。

B: 何とか白金ルツボが使える温度だよ。実は学生時代、イメージ炉でこのあたりのガラスを溶かして、弾性率を調べていたんだ。

A: 何か新しいことでも。

B: うん、できるだけ Al_2O_3 , SiO_2 を減らして、希土類を増やすと弾性率が向上すること、同割合組成で希土類の種類を換えるとイオン半径の違いで、モル体積が変化して、それで弾性率の変化が説明できること、軽希土では低下、重希土では上昇、従って Y より小さい Yb で、最大弾性率を示すことがわかった (Fig. 1)。今でもそうだが、系列最後の Lu だけは値段が別格で高すぎて買ったことがない。

A: 他は結構安いですよ。

B: 「希土類」は昔「稀土類」と書かれて、稀な元素だと思われていた。英語でも Rare (稀少な) 土類と呼ばれているしね。ところが、原子番号 (La で 57) の割には、地殻中に豊富に

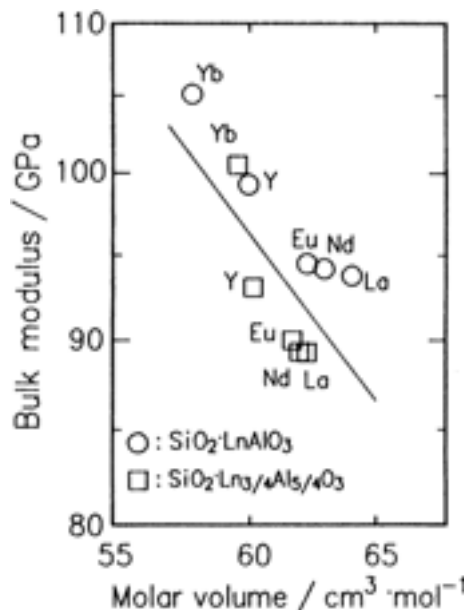


Fig. 1 希土類アルミノシリケートガラスの体積弾性率とモル体積の関係。対数プロットで直線は傾き $-4/3$ を示す。

あることが判ってきた。最初に Gadolin という人によって発見されたのは 18 世紀で、北欧 (Europe) Scandinavia 半島の Ytterby という村なので、それにちなんだ名前がたくさん付いている。この中にいくつかの元素の名前が関係しているかな?

A: 4 つでしょう。

B: 正解は 6 つ。いや 7 つかな、まあいいが。いまでは中国が最大生産量を誇っている。地球の埋蔵量は天然元素の 6 分の 1 を占めているらしい。安くなったのも当然かも知れない。

A: そろそろ 4f 電子が活躍する話が聞きたいのですが。まず固体レーザーの多くは希土類が活躍していますよね。

B: ああ。でも最初にレーザー発振が確認されたのは Cr ルビーで、1960 年のことだ。今でこそ、“Lase” が動詞として使われ、“Lasing” などという使い方もされているが、元々は Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (電磁波の誘導放出による光増幅)

の頭文字を採った造語で、光増幅器に他ならない。実はこの翌 61 年に、希土類にとってもガラスにとっても歴史的に重要なブレイクスルーがある。アメリカンオプティックスの Snitzer 博士が Nd レーザガラスを開発したんだ。

A：今世界のレーザ核融合施設で、ドデカイヤツが使われていますよね。僕も阪大のは見たことあります。

B：もっとも有名なのは CA 州のローレンスリバモア国立研究所だね。世界中であのガラスが作れる会社は 2 社しかない。

A：Snitzer 博士の発明は、光通信にも大きなインパクトがあるんですよ。

B：まあ今日では、こちらが重要だろう。核融合応用でも動作の安定性を確保するために弱い信号光を入れて、それを増幅して使っている。情報伝送のため変調された微弱な信号光を位相、波長を変えずに、複数のチャンネル波長の強度を一万倍に同時一括増幅できるので、希土類光増幅器は世界中の光ファイバ網の完成と高速大容量通信を可能にしたのだが、彼の発明はその実用化普及の 30 年前だ。

A：エルビウムドープ光ファイバ増幅器 (EDFA) はサザンプトン大の Payne 教授のグループが発明したんですよ。

B：今日の形に近い SiO_2 ファイバホストで光増幅を確認したのは確かにそうだが、Snitzer は 62 年に、Nd ガラスを使ってファイバレーザ、65 年に Er レーザガラスで $1.54\ \mu\text{m}$ レーザ発振、半導体レーザが室温発振した 70 年には、波長 $1.06\ \mu\text{m}$ であるが、Nd ファイバで小信号光増幅を実現している。

A：ちょっと待って下さい、今の低損失光ファイバが実用化したのは 80 年代ですよ。たしか 70 年代のファイバは最低損失波長も $1.55\ \mu\text{m}$ よりもっと短波長で。

B：うんまあ、EDFA が今日の情報化社会を実現して、通信技術において爆発的な寵児となったのには他にも周辺技術のブレイクスルーに関わるエピソードがたくさんあるわけだが。

A：純粋なシリカガラスはベストなホストではなかったというのは聞いたことがあります。

B：Payne 教授達が SiO_2 ファイバで始めたのは、低損失で高純度の伝送用ファイバの技術を真っ先に応用できたからと見るのが実のところだと思う。その後世界中で Al_2O_3 を添加することで増幅利得効率だけでなく、波長帯域も広がることが実証され始めた。

A：波長多重 (WDM) 技術とも関係ありますよね。このスペクトルの変化はガラス中の局所構造と関係あるわけですか？

B：その通り。光ファイバ構造なればこそ、弱い励起光で簡単に反転分布が作れたし、ガラスホスト故に、チャンネル多重のために必要な広いスペクトル幅もできた。結晶ホストでは希土類イオンが均一なサイトで分布が少ないので、レーザ発振波長が限られる。しかし、 SiO_2 ガラス中に Er_2O_3 を加えると濃度わずか 100 ppm 以上ではクラスタが形成されて、Er イオン間距離が近く、濃度消光が起こってしまう。そういう意味で、シリカは希土類と相性が良いとは言えなかった。 Al_2O_3 を加えると Nd イオンの分散性がよくなり、レーザ特性が良くなるという知見は、85 年頃、EDFA の開発以前に日本の電総研 (現産総研) の荒井和雄氏から報告されていた。

A：このガラスは非架橋酸素がなさそうですね。

B：Al, P ドープシリカガラスの溶媒和モデルの詳細は別にして、いわゆるアルカリシリケートなどの構造モデルでイメージする、非架橋酸素はないと言って良いだろう。このことは、希土類イオンの分散性だけでなく、電子状態に直接影響があるので、 Er^{3+} イオンの $1.55\ \mu\text{m}$ の遷移確率が高くなり、スペクトルが広がる上でも重要なことなんだ。

A：エルビウムもやっときゃ良かったのに。

B：悔しいことに、まだ誰も WDM はおろか、このような形で光ファイバ増幅技術が発展すると予想できなかったし、通信波長も、 $1.55\ \mu\text{m}$ でなく、シングルモードファイバのゼロ分

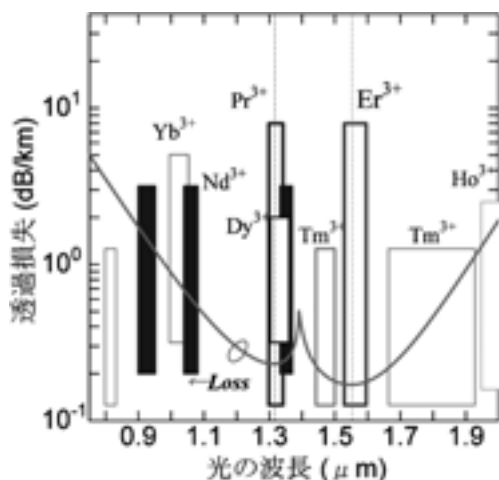


Fig. 2 光ファイバの透過損失スペクトルと希土類発光遷移帯

散波長である $1.3\ \mu\text{m}$ と思われていたんだ。

A：そういえば NTT も 90 年代前半に入って、プラセオジウム Pr で $1.3\ \mu\text{m}$ アンプを開発していますよね。

B：こちらはフッ化物ファイバで、 SiO_2 ホスト中では Pr^{3+} イオンは全く光らない。 SiO_2 を上回る低損失ファイバが出来るはずだという理論的予測に基づいて NTT が十年以上地道に続けてきた高純度フッ化物作成技術が違う形で開花したモノと言えるだろう。

A：そういえば ZBLAN ガラスでは、 LaF_3 自身が主要成分ですね。シリカでも光る $1.3\ \mu\text{m}$ 増幅元素はなかったんですか？

B：実は Nd レーザガラスには $1.06\ \mu\text{m}$ だけでなく、同じ始準位から $1.35\ \mu\text{m}$ にも発光遷移がある。90 年代前半まで、かなり多くの研究者が Nd も検討していた。

A：なぜ止めちゃったんですか？

B：それはだね、,, おいところで今何時だ？ 僕もうそろそろ忘年会に行かなくちゃならないんだ。少し話が細くなりすぎた。まだ Er や他の希土類を利用した広帯域 WDM 用多成分ガラス増幅器の開発の話もしたいんだが、また今度。今日はこの図をあげよう (Fig. 2)。そ

れから君、一ついいかい。今度僕の所に話を聞きに来るときは一升瓶を下げてくるのを忘れない様に。じゃあこれで。さあ今日も呑むぞー... (フェーディング)

A：ああ、行っちゃった。しょうがないな、B 先生、酒好きだとは聞いていたけど噂に違わず、その通りだ。

謝 辞

本稿脱稿に際し、松岡純先生 (滋賀県立大) に貴重なご助言を頂きました。

参考文献

今手元に見つけられたモノをリストした。偏りがあることをお許し頂きたい。本稿の性質上、公平に関係する論文をリストすると数え切れなくなってしまう。

- 1) 「希土類の科学」(足立吟也編, 化学同人, 1999)。
- 2) A. Makishima, Y. Tamura, T. Sakaino, “Elastic moduli and refractive indices of aluminosilicate glasses containing Y_2O_3 , La_2O_3 , and TiO_2 ”, J. Am. Ceram. Soc. 61, (1978) 247.
- 3) S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, “Elastic Properties and Molar Volume of Rare-Earth Alumino-silicate Glasses”, J. Am. Ceram. Soc. 75, (1992) 503.
- 4) 安井 至, 川副博司, 「高機能性ガラス」(東京大学出版, 1985)。
- 5) H. Namikawa, K. Arai, K. Kumata, Y. Ishii, H. Tanaka, “Preparation of Nd-doped SiO_2 glass by plasma torch CVD”, Jap. J. Appl. Phys. 21, (1982) L. 360.
- 6) 大石泰丈, 「応用物理」68, (1999) 48.
- 7) 田部勢津久, “波長多重通信光ファイバ増幅器の開発動向”, 「Materials Integration (エレクトロニクセラミックス)」vol. 16, No. 7 (特集: 希土類 4f 電子機能材料の開発動向), (2003) 53-59.
- 8) 杉本直樹, “エルビウムドープビスマス系ガラスを用いた超小型集積型光増幅器”, 「オプトロニクス」250, (2002) 130.
- 9) 田部勢津久, “希土類含有ガラスの 4f 電子遷移確率制御による高利得光増幅器材料の設計”, 「テレコムフロンティア」, 25 (1999) 26-33.
- 10) S. Tanabe, “Design of Rare Earth Doped

Amplifiers for WDM Telecommunication”, in
“Glass Science and Technology on the
Threshold of the 3rd Millennium”, (ed. W.

Pannhorst, Deutschen Glastechn. Gesellschaft,
Frankfurt, 2001) pp. 67–82.