論文・Paper

La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系及び La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ 系**超高純度ガラスの吸収曲線****(高屈折率ガラスの着色に関する研究 (第4報))**

金 炳 勲・山 根 正 之

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系と La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ 系超高純度ガラスを作製し、その近紫外部の吸収測定を行った。La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ 系ガラスの短波長域での吸収係数は、La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系ガラスのそれよりはるかに大きく、その吸収端の波長は PbO 含有量の多いガラスほど長い。La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系ガラスでは、不純物として Ce が存在しても、遷移金属のような他の不純物を 1 ppm 以下におさえれば、Ce 含有量約 80 ppm までは無色のガラスが得られる。

(1981 年 1 月 19 日受付)

The Absorption Curve of Very Pure Glasses of Systems**La₂O₃-BaO-B₂O₃ and La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃****(Study on the Color of High Index Glass, Part 4)**

Byung-Hoon KIM and Masayuki YAMANE

(Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology)
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku 152

The optical absorption of high index glasses of systems La₂O₃-BaO-B₂O₃ and La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ prepared from the raw materials of very high purity has been measured in the near ultraviolet region. The wavelength of absorption edge of the glasses of the system La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ was much longer than that of the glasses of the system La₂O₃-BaO-B₂O₃, and it shifted toward longer wavelength with the increasing amount of PbO content. Although the absorption of the glasses of the system La₂O₃-BaO-B₂O₃ was largely affected in the wavelength region from 210 nm to 400 nm with impurity Ce, it was possible to obtain a colorless glass even if Ce was contained about 70 ppm, provided that the content of other impurities such as transition metal were reduced to less than 1 ppm.

[Received January 19, 1981]

Key-words : High index glass, La₂O₃ containing glass, Ce content, Absorbance, PbO content, Absorption edge

1. 緒 言

高屈折率ガラスにしばしばみられる黄褐色の原因及びガラス組成、熔融条件と着色傾向との関係を調べるために著者らは PbO-B₂O₃ 系、PbO-SiO₂ 系、PbO-GeO₂ 系、Nb₂O₅-BaO-B₂O₃ 系及び TiO₂-BaO-B₂O₃ 系ガラスについて不純物を極力除いた超高純度ガラスを作製し、その吸収曲線から紫外部吸収端を求め、先に報告した^{1)~3)}。

La₂O₃ は高屈折率ガラスを得る上で有効な成分である

が PbO や TiO₂, Nb₂O₅ と異なり 200 nm 以上の波長域に吸収ピークを持たない⁴⁾。La₂O₃ 含有ガラスは淡黄緑、淡緑、又は淡黄褐色を呈するものが多いが⁵⁾、これらの着色原因としてはガラス原料、特に酸化ランタン中に不純物として混入している酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウムなどによる吸収があげられる⁶⁾。とりわけ Ce(IV) と La(III) は電子構造が等しく、化学的性質もよく似ているため、La₂O₃ 中に存在する CeO₂ を完全に分離することは非常に困難であり、微

量の Ce による吸収を完全に除去することは至難である。

本研究では非常に純度の高い原料を用いて種々の条件下で La_2O_3 含有ガラスを溶融作製して、その紫外外部吸収端とガラス組成、不純物 Ce の混入量との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料ガラスの作製

実験は比較的多量の La_2O_3 を含有し、しかも石英ガラス製るつぼでの溶融の可能な La_2O_3 -BaO- B_2O_3 系及び La_2O_3 -PbO-BaO- B_2O_3 系を中心に行った。ガラス組成を表 1 に示す。それぞれの組成について前報^{1)~3)}と同様に超高純度ガラスと市販薬品を用いた通常の溶融法による 2 種のガラスを作り、前者を吸光度測定用に後者を屈折率測定用にした。超高純度ガラスの原料として La_2O_3 の原料には三徳金属製 La_2O_3 を、BaO 及び B_2O_3 の原料には多摩化学社製の光通信ファイバーガラス用の BaCO_3 及び H_3BO_3 を、PbO 原料にはメルク社製 Optipur PbO をそれぞれ用いた。 BaCO_3 、 H_3BO_3 、PbO 中の遷移金属元素はいずれも 1 ppm 以下である^{1)~3)}。 La_2O_3 については発光分析で調べたかぎりでは遷移金属元素と Ce のいずれも検出されなかった。発光分析による遷移金属元素の検出感度は 0.1 ppm であるが、Ce の検出感度は約 90 ppm である⁷⁾。Ce は後述するようにほぼ 10 ppm 含まれていた。

これらの原料を用いた超高純度ガラスは透明石英ガラス製るつぼを用いて約 1250°C で 1 時間溶融し、前報^{1)~3)}と同様に原料調合から溶融まですべてクラス 100 以下のクリーンルーム中で行った。また、原料中に含まれている Ce の吸収による影響を調べるため、L-20 の組成の超高純度原料に Ce として 0.15~36 ppm に相当する $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を添加したガラスを作製した。溶融により得た高純度ガラスから前報^{2),3)}と同様に吸収測定用として厚さが約 1 mm と 2 mm の 2 枚の板状試料を得、通常の溶融法によるガラスから屈折率測定用のプリズムを作製して、いずれも #8000 の研磨剤で鏡面仕上げを行った。

Table 1. Composition of glass studied (mol%).

No.	La_2O_3	BaO	B_2O_3	PbO
L - 5	5	20	75	-
L - 10	10	10	80	-
L - 10'	10	35	55	-
L - 20	20	5	75	-
L19-5P	19	4.75	71.25	5
L18-10P	18	4.50	67.5	10
L17-15P	17	4.25	63.75	15
L16-20P	16	4.00	60	20
L10-38P	10	22	30	38

2.2 吸光度及び屈折率測定

吸光度測定は前報^{2),3)}と同様に島津ダブルビーム分光光度計 UV-180 型を用いて行い、参照試料部に 1 mm の厚さの試料を、被測定試料部に 2 mm の厚さの試料をそれぞれ入れて表面での反射損失による影響を除いた。屈折率測定も前報^{1)~3)}と同様に Erma 光学社製の分光器を用いて最小偏角法により行った。

3. 結果及び考察

3.1 高純度ガラスの吸収曲線

図 1 に La_2O_3 含有超高純度ガラスの吸収曲線を示す。ただし、曲線は前記測定による値を参照試料と被測定試料の厚みの差が 2 mm の場合に換算したもので、以後の図中の吸光度もすべて同様である。また、点線で示した L-O は La_2O_3 を含まない 30 BaO-70 B_2O_3 (mol%) のガラス、B-32, N-10, T-10 は比較のために示した同程度の屈折率を持つ PbO 含有ガラス¹⁾ (32 PbO-68 B_2O_3 , $n_D=1.731$, $\nu_D=36.01$), Nb_2O_5 含有ガラス²⁾ (10 Nb_2O_5 -30 BaO-60 B_2O_3 , $n_D=1.7048$, $\nu_D=34.98$), TiO_2 含有ガラス³⁾ (10 TiO_2 -40 BaO-50 B_2O_3 , $n_D=1.6821$, $\nu_D=45.47$) の吸収曲線である。 La_2O_3 -PbO-BaO- B_2O_3 系ガラスの短波長域での吸収係数は、 La_2O_3 -BaO- B_2O_3 系のそれより大きく、 La_2O_3 を含まない L-O, B-32, N-10, T-10 と同様に吸光度の対数は $1/\lambda$ に対して直線的に変化している。また、PbO 含有量の多いガラスほど吸収曲線が長波長側にある。これに対し、PbO を含まない La_2O_3 -BaO- B_2O_3 系の吸収曲線は単調に変化するものや S 字型のものなどさまざまである。す

Fig. 1. Absorption curves of ultra-pure glasses of systems La_2O_3 -BaO- B_2O_3 and La_2O_3 -PbO- B_2O_3 .

なわち、L-5では波長の増加に伴い $\log \alpha \cdot 1/\lambda$ 曲線の傾きが単調に減少しているのに対し、L-20 と L-10の吸収曲線では吸光度 0.5 付近から $\log \alpha \cdot 1/\lambda$ の傾きが大きく変化し、その度合は La_2O_3 含有量の多い L-20 の方が大きい。 La_2O_3 の増加によって現れたこの変化は不純物、特に Ce による吸収に起因するものと考えられる。

図において吸光度が 1 になる波長 $\lambda_{\text{abs}}=1$ を便宜上紫外外部吸収端として、この波長をガラスの屈折率及びアッペ数とともに表 2 に示す。PbO を含有するガラスでは La_2O_3 の有無によらず PbO の含有量が多く屈折率と分散の大きいガラスほど紫外外部吸収端の波長が長い。また、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスでも La_2O_3 含有量とは関係なく、分散の大きいガラスほど吸収端の波長が長い。 La_2O_3 含有量のほぼ等しい L-20 と L19-5P の比較から、紫外外部吸収端が、高分散を与える PbO の含有量によって大きく異なることが分る。すなわち、両者の

Table 2. Refractive index, Abbe's number and absorption edge of La_2O_3 containing glass.

No.	Refractive index			ν_D	λ_0 (nm)	$\lambda_{\text{abs}}=1$ (nm)
	n_F	n_D	n_C			
L - 5	1.6102	1.6042	1.6013	67.88	95	195
L - 10	1.6665	1.6565	1.6522	45.90	116	235
L - 10'	1.6838	1.6753	1.6720	57.23	105	206
L - 20	1.6863	1.6775	1.6743	55.63	108	205
L19- 5P	1.6941	1.6848	1.6810	52.30	110	311
L18-10P	1.7159	1.7052	1.7009	47.00	115	318
L17-15P	1.7356	1.7239	1.7188	43.10	116	321
L16-20P	1.7449	1.7320	1.7270	40.90	123	329
L10-38P	1.8910	1.8698	1.8609	29.00	148	351
B - 32	1.7457	1.7309	1.7254	36.01	134	317
N - 10	1.7179	1.7048	1.7004	34.98	124	326
T - 10	1.6928	1.6821	1.6778	45.47	117	336

Fig. 2. Change in absorption curve of L-20 with addition of Ce.

屈折率はわずかしき違わないが、分散の大きい L19-5P の $\lambda_{\text{abs}}=1$ は L-20 のそれより約 100 nm も長波長である。

3.2 不純物 Ce による吸収の影響

図 1 の $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの $\log \alpha$ の $1/\lambda$ に対するプロットにおける直線からのずれは、原料中に含まれている不純物 Ce による吸収に起因する可能性が大きい。図 2 は L-20 の高純度原料に既知量の Ce を加えたガラスの吸収曲線である。Ce の添加量の増加とともに 210 nm から 400 nm の波長域における吸光度が増大しているが、いずれも肉眼により着色は認められなかった。なお図中の点線は先に報告した PbO 含有超高純度ガラス¹⁾のうち、わずかに着色のみられた 48 PbO·52 GeO₂ (mol%) のガラスを上記 2.2 節の方法に従って測定した時の吸収曲線である（前報¹⁾では空気を参照にして 250~850 nm の波長域の吸収を測定し、可視域での損失分を反射による損失とみなしてこれを全損失から差し引くことにより、反射損失の補正を行ったため吸収曲線が少し異なっている）。

Ce を 36 ppm まで添加したこれらの曲線において、Ce(IV) と Ce(III) の吸収係数が等しい isosbestic 点 (310 nm)⁸⁾ での吸光度を読みとり、Ce の添加量に対してプロットすると図 3 に示すように吸光度と添加量の間にほぼ直線関係がある。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系でも、L-O と同様 Ce を全く含まない高純度ガラスの $\log \alpha$ は $1/\lambda$ に対して直線的に変化するものと仮定して、L-20 の吸光度 1.00/2 mm の点から L-O と平行線をひくと、この線の 310 nm での吸光度は $10^{-8} \sim 10^{-9}/2 \text{ mm}$ である。したがって、310 nm で約 0.05/2 mm の吸光度をもつ本研究での超高純度ガラス L-20 中には、約 5 ppm の不純物 Ce が含まれていると考えられる。また、この値をもとにガラス組成から原料 La_2O_3 中に含まれている不純物 Ce を逆算すると約 10 ppm を得る。

図 4 は高純度の L-20 に 5 ppm の Ce が含まれているものとして、ガラスの吸光度が 0.02/2 mm（すなわ

Fig. 3. Increase in absorbance of L-20 glass at isosbestic point of Ce^{3+} and Ce^{4+} (310 nm) with the addition of Ce.

Fig. 4. Shift of $\lambda_{0.02}$ of L-20 glass with Ce content.

ち、1 cm の厚みで約 80% の透過率に相当) になる波長 $\lambda_{0.02}$ を Ce の含有量に対してプロットしたものである。また、図中の点線は 48 PbO·52 GeO₂ のガラスでの $\lambda_{0.02}$ = 408 nm で、 $\lambda_{0.02}$ がこれより長波長側にあるガラスは、約 10 mm の厚みで肉眼により着色が認められる。 $\lambda_{0.02}$ は Ce の含有量の増加とともに長波長側にシフトし、約 30 ppm で 400 nm 程度となる。この曲線の外そうから肉眼により着色が認められる $\lambda_{0.02}$ ≈ 408 nm になる Ce 含有量は約 80 ppm と推定される。すなわち、L-20 の組成で無色のガラスを得る上での Ce の許容量は約 80 ppm (CeO₂: 100 ppm) である。この値は泉谷⁹⁾ が 2 B₂O₃·BaO ガラスに不純物として Pr₂O₃; 0.002 wt%, Nd₂O₃; 0.003 wt%, Fe₂O₃: 0.003 wt% が混入している場合に、無色のガラスを得る CeO₂ の許容量として得た 10 ppm よりはるかに大きい。このこと

から La₂O₃ 含有ガラスでも遷移金属を極力除去することにより分離が困難な CeO₂ による着色への影響を低減することが可能であるといえる。

4. 総 括

La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系及び La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ 系超高純度ガラスを作製し、屈折率と分散の組成依存性及びガラス組成と不純物 Ce が紫外外部吸収端に与える影響を調べ、次の結果が得られた。

1) La₂O₃-PbO-BaO-B₂O₃ 系ガラスの短波長域での吸収係数は、La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系ガラスのそれよりはるかに大きく、その吸収端の波長は PbO 含有量の多いガラスほど長い。

2) La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系ガラスの紫外外部吸収端の波長は La₂O₃ や BaO 含有量と直接関係づけられないが、屈折率が高く分散の大きいガラスほど長い。

3) La₂O₃ 中の不純物 Ce は La₂O₃-BaO-B₂O₃ 系ガラスの紫外外部吸収曲線に大きく影響を及ぼすが、遷移金属等の他の不純物が含まれていない場合は、その含有量が約 80 ppm まで着色は認められない。

文 献

- 1) 金 炳勲, 山根正之, 窯協, **88**, 191 (1980).
- 2) 金 炳勲, 山根正之, 窯協, **89** 216(1981).
- 3) 金 炳勲, 山根正之, 窯協, **89** 352(1981).
- 4) 泉谷徹郎, 大工試報告, No. 331 (1058).
- 5) 泉谷徹郎, 寺井良平, 大工試季報, **12**, 65 (1961).
- 6) 福田 保, 杉山芳雄, 小林政治郎, 勝部倭子, 大工試季報, **11**, 15 (1960).
- 7) 日本分析化学近畿支部編, 機器分析実験法, 化学同人, 19.
- 8) J.S. Stroud. *J. Chem. Phys.*, **35**, 844 (1961).