特 集 Ⅰ　ガラスの分析評価技術

放射光によるガラス材料の分析

㈶高輝度光科学研究センター（SPring-8/JASRI）
飯 野　潔・梅咲 則正

Characterization of Glasses by Synchrotron Radiation Study at SPring-8

Kiyoshi Iino, Norimasa Umesaki
Japan Synchrotron Radiation Research Institute（SPring-8/JASRI）

1. はじめに

ガラスは，光学特性や力学特性，化学特性，電気伝導特性，強誘電特性や磁性特性など優れた機能性を持っているために，それらの機能性を活かした光，力学，化学，生体，電子機能を有するガラス材料が利用されている。これら機能性を発現する物性を解明して，機能性を向上させるためには，ガラス構造に付いての基盤的な情報が不可欠である。

多くの機能性を有するガラス材料の開発のために，種々の構造解析[1)]を用いた分析手段によるガラス構造とキャラクタリゼーションの解明が行われてきた。特に，X 線や中性子線を用いた多数の構造解析結果が報告されているが，さらに強力な線源を用いることにより，実験の精度や得られる構造情報が革新的な進歩をもたらしつつある。平成 9 年 10 月より，西播磨科学公園都市に高輝度 X 線光源である第 3 世代の大型放射光施設 SPring-8 が稼動し，共同利用が順調に進んでいる。また，わが国には，SPring-8 以外にも幾つかの放射光施設が稼動しており，ユーザーとして利用する機会も増えている。

このような背景から本稿では，SPring-8 を中心とした放射光を用いたガラス材料の構造研究や分析技術の現状について紹介をする。

〒679–5198　兵庫県佐用郡三日月町光都 1–1–1
㈶高輝度光科学研究センター
TEL 0791–58–0947
FAX 0791–58–0948
E-mail: umesaki@spring8.or.jp, iino@spring8.or.jp

2. 放射光とは

加速器で高速に加速された電子が，磁石が作る磁場によってその進行方向を変えられた際に放射する電磁波（光）が，放射光（SR: Synchrotron Radiation）である。電子の速度が速いほど，放射光には X 線など波長の短い（光子のエネルギーが高い）光が含まれるようになる。

電子の進行方向を変える磁石には，電子をリング状の加速器内で周回させるための「偏向電磁石」と，磁石を特定の形に組み合わせた「ウイグラー」と「アンジュレータ」の 3 つのタイプがある。これらの磁石が作る磁界中を，電子が通過した際に放射光が発生するので（図 1），これらの磁石をまとめて光源とよんでいる。特にウイグラーとアンジュレータは，加速器の直線軌道部分に挿入されて用いられるので，挿入光源と呼ばれている。

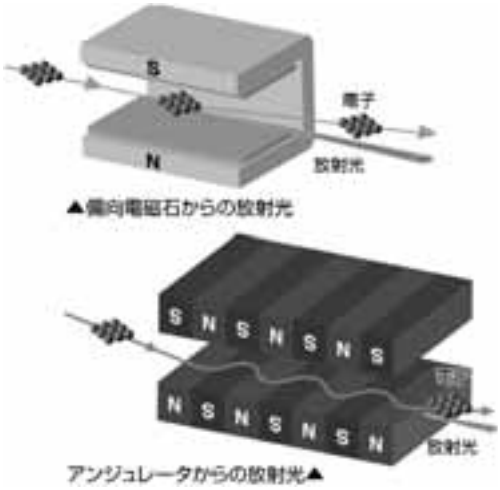

図1　偏向電磁石およびアンジュレータからの放射光の発生

これらの光源にはそれぞれ以下のような特徴がある：

- 偏向電磁石：赤外線からX線まで，幅広くなめらかに連続したスペクトルを持つ光（白色光）が得られる。（図1上）
- ウイグラー：超電導磁石などで強力な磁界を作り，電子を大きく蛇行させることにより，偏向電磁石よりもさらに明るく，波長の短い白色光が得られる。
- アンジュレータ：電子を周期的に小さく蛇行させ，蛇行のたびに発生する放射光を干渉させることで，角度広がりが小さくて明るい（高輝度な），特定波長の光が得られる。（図1下）

放射光を発生させるためには，電子を光速近くまで加速するための加速器（入射系加速器）と，それを円形の周回軌道に蓄積するための加速器（蓄積リング）が必要である。放射光を取り出して利用するために専用に設計された加速器システムを持ち，直線部分に挿入光源を多数設置できる施設を，第3世代放射光施設と呼んでいる。その中でも蓄積する電子の加速エネルギーが60億電子ボルト（6 GeV）を越える

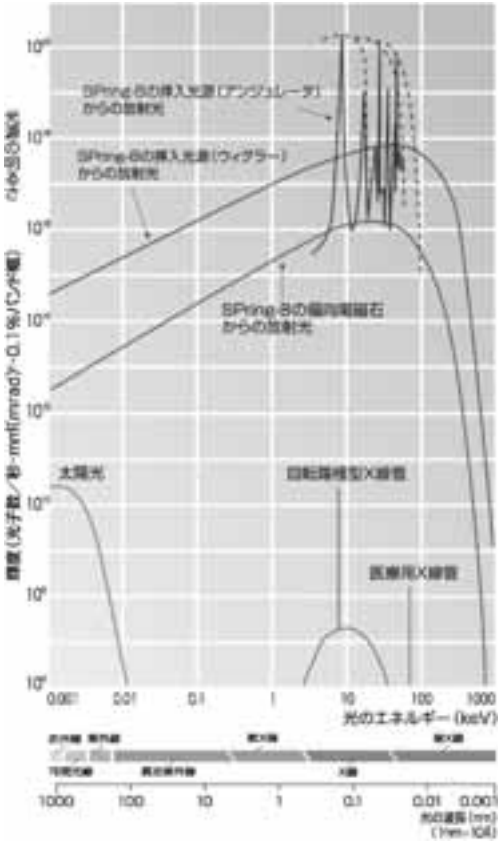

図2　SPring-8で得られる放射光のスペクトル

施設が現在世界に3つあり，これらは第3世代大型放射光施設と呼ばれている。

こうして得られる放射光には，

(1)　高輝度である（きわめて明るい光である）。

(2)　連続スペクトルであり，任意の波長が取り出せる。

(3)　ビームの平行性が良く，発散（光の広がり）が小さい。

という特長があり，極端紫外線～X線の領域では現在最も優れた光源である（図2）。

放射光X線による材料の分析法は，その物理学的原理において通常の実験室系のX線分析となんら変わることはない。しかし，放射光の光源としての数々の優れた特徴により，実験室系の装置では得られない情報が得られる。よ

く応用される放射光分析法と，得られる情報の例について表１にまとめる。近年，SPring-8をはじめ各国の放射光施設において，産業利用・応用研究が盛んになり，基礎研究から実用研究まで，幅広い分野での利用が行われ，めざましい成果をあげている[2)]。

表１　放射光による材料分析

手法	分析法	得られる情報	分析対象例
回折・散乱	粉末結晶構造解析	• 精密結晶構造 • 相変化，結晶多型	• 各種機能性物質（無機・有機材料，医薬関連物質）
	高エネルギーX線回折	• 高いQ値*までの精密な構造情報 • バルク材料内部の残留応力	• アモルファス，ガラス，溶融塩・溶液 金属材料，コーティング，溶射被膜
	微小角入射X線回折	• 表面・薄膜の結晶構造，結晶配向	• 半導体（薄膜や表面の構造解析） • 磁性体薄膜（記録媒体など）
	小角散乱	• 中～長距離の構造秩序	• 高分子（結晶性の評価，ラメラ構造，モルフォロジー） • コロイド・液晶（分子・微粒子の凝集状態）
	トポグラフィー	• 格子欠陥・転位の可視化	• 半導体（ウエハー中の欠陥観察）
	反射率測定	• 薄膜・多層膜の膜厚，密度，界面のラフネス	• 半導体（極薄絶縁膜や多層膜の評価） • 磁性材料（磁気記録層の評価）
	応力測定	• 内部応力	• 半導体（微小領域の歪測定） • 金属・セラミックス（残留応力の測定）
吸収	X線吸収微細構造（XAFS）	• 試料中の特定元素の化学状態（価数）や局所構造（配位原子，配位数，結合距離など）	• 半導体（固溶原子の局所構造） • 磁気材料（磁気円二色性測定） • アモルファス材料（局所構造解析） • 二次電池材料（金属イオンの価数変化） • 触媒（担持金属の状態分析） • 燃料電池材料（固溶原子の局所構造） • 環境化学（微量金属の状態分析）
蛍光X線	全反射蛍光X線分析	• 表面の高感度元素分析	• 半導体（ウエハーの汚染評価） • 環境化学（超微量元素分析）
	マイクロビーム蛍光X線分析	• 二次元元素マッピング	• 生体試料・細胞（元素分布）
透過	位相差イメージング	• 高分解能イメージング（二次元像）	• 金属・複合材料（欠陥の観察） • 生体試料（画像診断）
	マイクロトモグラフィー	• 高分解能イメージング（三次元像）	• 金属・複合材料（欠陥や組織の観察） • 生体試料（画像診断）

* Q値：逆格子空間での波数ベクトル，$Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$（$\theta$：散乱角，$\lambda$：波長）

3. 放射光を用いたガラス材料の分析

3.1 XAFS 分析とその応用

X 線は物質を通過中に吸収され，減衰する。その吸収スペクトルは，吸収端近傍から 1000 eV 程度に渡り，内殻電子の励起に原因する吸収スペクトルに微細な振動が観察される。吸収スペクトルは，吸収端近傍で大きな変化を持つ XANES (X-ray absorption Near-Edge Structure, X 線吸収端構造)，そしてエネルギーの高い領域にかけて微細な振動を持つ EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, 広域 X 線吸収微細構造) から構成され，両者をまとめて XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, X 線吸収微細構造) と呼んでいる。XAFS からは，X 線を吸収する原子と周辺にある散乱原子との結合距離，周辺原子の数(配位数)，熱振動の状態，電子状態，価数，対称性などの構造情報が得られる。XAFS 構造解析は，組成割合には比較的自由度が高く，着目した吸収原子の周囲の局所構造を容易に観察できるために，放射光利用の普及とともに発展している。EXAFS 振動は，(1)式で表され，解析から結合距離 r_i，配位数 N_i ならびに Debye-Waller 因子 σ_i を容易に求めることができる。

$$\chi(k)=\frac{\mu(E)-\mu_S(E)}{\mu_0(E)}$$
$$=S_0^2\sum_i\frac{N_iF_i(k_i)}{k_ir_i^2}e^{-2k_i\delta_i^2}$$
$$\times\sin(2k_ir_i+\phi_i(k_i)) \qquad (1)$$

3.1.1 ガラスファイバー中ドーパントの局所構造解析

光ファイバー通信の光増幅器としてエルビウムを添加した石英系ガラスファイバーが開発されている。安定性や信頼性を向上させるためには，石英系ガラスファイバー中の，Er^{3+} イオンの周辺構造を把握して，製造プロセス技術開発にフィードバックする必要がある。添加元素周辺の局所構造を調べるためには，XAFS 分析が直接的手段であり望ましいと考えられる

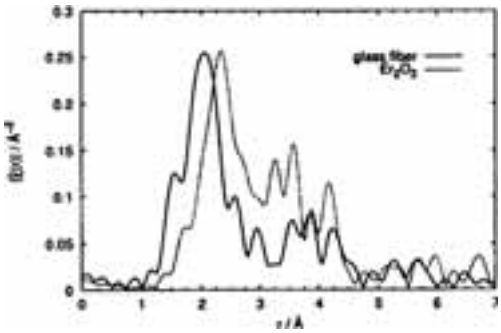

図 3 グラスファイバー中の微量 Er^{3+} イオンの EXAFS フーリエ変換[3)]

が，しかし，添加されるエルビウムは，0.1 wt% 以下しかなく，大変希薄であり，高輝度なシンクロトロン光が必要となる。

芳賀ら[3)]は SPring-8 の高輝度シンクロトロン光を用いて，$19SiO_2$-$2Al_2O_3$-GeO_2 : $0.006Er_2O_3$ ガラスファイバーの Er L_{III} 吸収端の XAFS 測定を行った。EXAFS 信号のフーリエ変換が図 3 である。実線はガラスファイバー試料から得られたもので，点線は Er_2O_3 粉末試料から得られたものである。ガラスファイバー中の Er のデータには，2 Å 付近に，再近接の酸素原子による大きなピークがあるが，その原子間距離は，Er_2O_3 のピークよりも小さくなっており，ガラスファイバー中の Er^{3+} イオン周辺局所構造が，Er_2O_3 のそれとは異なっていることがわかった。

芳賀らの XAFS 測定は，Ge の単素子半導体検出器を用いた蛍光法で行われた。検出器を複数並べて，広い立体角で蛍光 X 線を取り込むと，さらに希薄な系でも XAFS 測定が可能になる。田中ら[4)]は，19 素子 Ge 半導体検出器を用いて，MgO にドープされた数十 ppm 程度の微量 Ga の K 吸収端 XAFS 測定を行い，第一原理計算によるスペクトル予測と比較して（図 4)，Ga ドーパントの存在形態の解析を行っている。

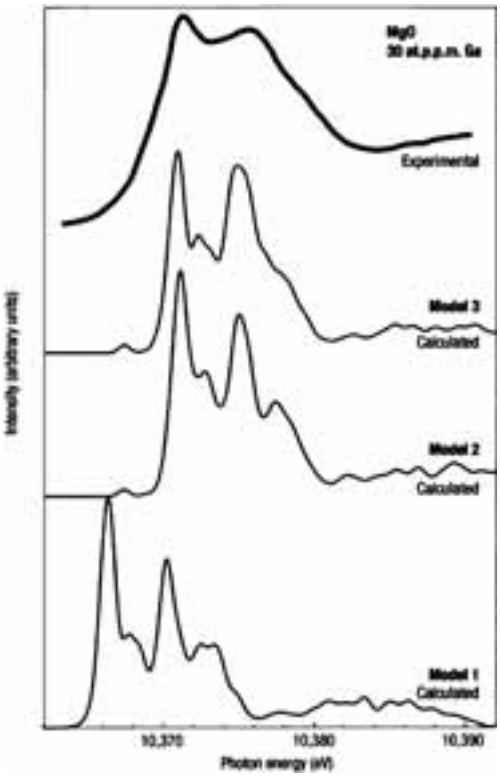

図4　MgO 中に 30 ppm 添加された Ga の K- 吸収端 XANES と，3 つのモデルによる計算予測[4)]

3.1.2　ガラスの構造解析

ガラスの構造研究は，従来 X 線や中性子線を用いた回折測定により構造解析が行われている[5)]が，複雑な組成のガラス系には解析が難しい。一方，XAFS による構造解析では，組成に対する自由度が高いために，複雑な組成のガラス系や不純物元素の局所構造に多く適用されている。放射光を用いた XAFS 測定をする場合，放射光がカバーする波長範囲に元素吸収端が依存をしているために，第 3 世代の大型放射光施設である SP-ring8 の場合は，遷移金属以上から希土類やアクチノイドまでの重元素の XAFS 測定が可能である。一方，酸化物ガラスの網目形成元素である B や Si，そして修飾カチオンとして使用されているアルカリやアルカリ土類元素の XAFS 測定は，軟 X 線領域の放射光を得意とする立命館大学 SR センターのような放射光施設が適している。

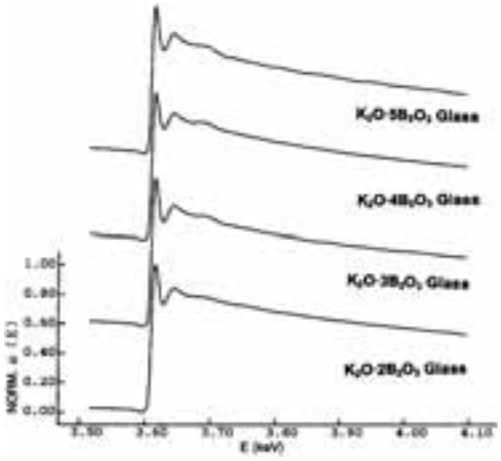

図5　K_2O-B_2O_3 ガラス中でのカリウム元素の XAFS スペクトル[6)]

ホウ酸ガラス中のアルカリイオンは，ガラスの短距離から中・長距離の網目構造を変化させる重要な修飾カチオンとして利用されている。また，ホウ酸ガラスの場合は，アルカリ元素のような修飾酸化物の添加により，ガラス中の B 原子の配位数が 3 から 4 に変化するホウ酸異常現象が知られている。しかしながら，軟 X 線 XAFS 測定の困難さから，ホウ酸ガラス中でのアルカリ元素の局所構造については，殆ど調べられていないのが現状である。そこで，梅咲ら[6)]により，K_2O-B_2O_3 系ガラスのカリウム元素の XAFS 測定が立命館大学 SR センターの BL-4 軟 X 線 XAFS ビームライン[7)]を用いて行われた。図 5 に K_2O-B_2O_3 系ガラスの K 吸収端（3608 eV）の XAFS スペクトルと解析から得られた K_2O-B_2O_3 系ガラスの構造を図 6 に示す。カリウムイオンは，ホウ酸ガラス中で K^+ と O^{2-} イオン半径の和に近い結合距離を持つ平均 6 個程度の酸素原子に囲まれた局所構造を持っている。Li や Cs 元素で言われている網目形成への関与[8)]は全く無く，K-K 相関の秩序もない事が判明した。さらに，ホウ酸ガラス

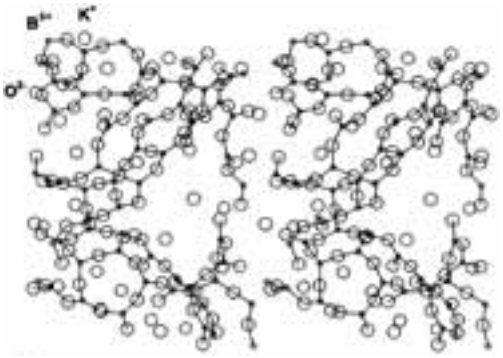

図6　$K_2O \cdot 2B_2O_3$ ガラスの構造[6]

中での Al 元素の XAFS 測定[9]も行っている。また，シリカガラス中の添加元素の XAFS 測定に関するレビューが Brown らによって報告[10]されている。

3.2　ガラス粒子のマイクロトモグラフィー

X 線は透過能が高く，物の内部構造を非破壊で観察できる。それゆえ，レントゲン写真が，X 線の最初の応用であったのである。放射光は光源点が小さくかつ発散が小さいので，適当な光学系を用いることで，材料の微細な内部構造を，μm～サブ μm の空間分解能で観察することができる。

Bernald ら[11]は，マイクロトモグラフィーを利用して，ガラスの粉末を焼結する際のモルフォロジーの変化を調べている。平均粒径 120 μm のソーダ石灰ガラスの球状粉末を，管状の容器に詰めて熱をかけ，予備的に焼結した試料の 3 次元像が図 7 である。ガラス粒と粒が軽く結合しはじめている状態がよくわかる。さらに熱を加えて，焼結を進めたときの，モルフォロジーの変化が図 8 である。200×200×200 μm^3 の立方体の，固体部分（左側）と空隙部分（右側）についての再構成像であり，2 μm の空間分解能が得られている。a)は焼結開始から 20 分後で，ガラス粒と粒が接触面でくっつき，ネックができはじめている。b)は 120 分後で，粒間のネックが成長し，また球状であっ

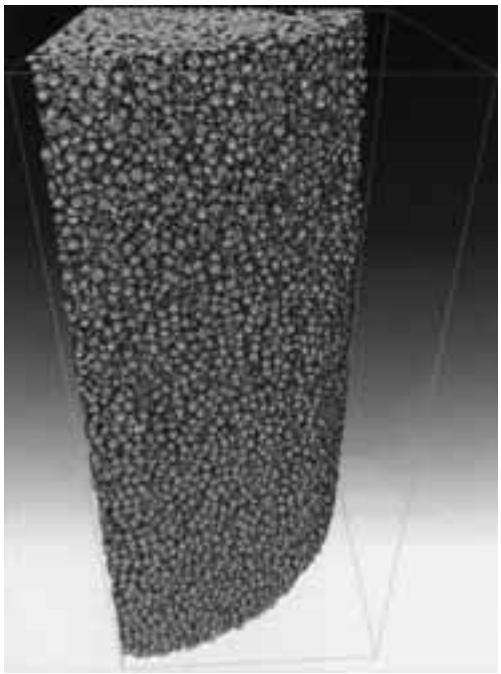

図7　軽く焼結したガラス粒のマイクロトモグラフィー像（円筒試料の四半分）[11]

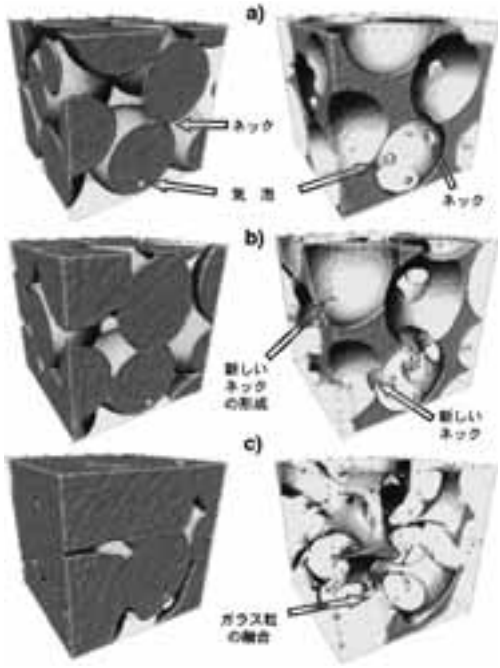

図8　焼結によるガラス粒のモルフォロジーの変化[11]

たガラス粒が変形して，空隙部分が減り始めている。c)は 270 分後で，ガラス粒は融合しあい，空隙部分が消滅しつつある。このように材料を作る過程をリアルタイムに知るためには，ビームラインに，高い位置決め精度を保ちながら，高温環境を作りだし，*in-situ* 測定が可能な炉が必要である。欧州の大型放射光施設 ESRF では，Bellet ら[12]によって，ビームラインに設置して，室温から 1300 K まで昇温しながら，マイクロトモグラフィーの撮像が可能な炉が開発されて，上述のような実験を可能にしている。

3.3 高エネルギー X 線回折

ガラスのようなランダム系物質の構造を調べる手段として，通常 X 線や中性子線を用いた回折現象から動径分布関数（$4\pi r^2\rho(r)$ あるいは $\rho(r)/\rho_0=g(r)$）を求める構造解析が有効である。(2)式で示す動径分布関数は，図 9 に示すように，任意の中心原子から距離に対する原子数，即ち，密度の分布を示し，X 線回折などを用いた構造解析の実験（(2)式の右辺）から求めることができる。

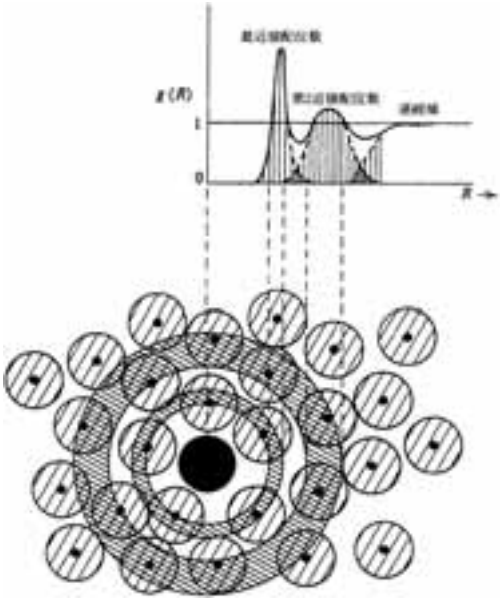

図 9 動径分布関数（$4\pi r^2\rho(r)$ あるいは $\rho(r)/\rho_0$）の概念

$$4\pi r^2\rho(r)=4\pi r^2\rho_0+\left(\frac{2r}{\pi}\right)\int_0^\infty Q\cdot i(Q)\sin(Qr)dQ \qquad (2)$$

ここで，Q（$=4\pi\sin\theta/\lambda$　θ は散乱角，λ は波長）は逆格子空間の散乱ベクトル，$\rho(r)$ は密度関数そして ρ_0 は平均密度である。

通常，実験室レベルの X 線回折装置でガラスの測定をする場合，出力 18 kW（60 kV–300 mA）の回転対陰極 X 線発生源と SSD 半導体検出器を用いたベストの組み合わせでも，S/N 比の良いデーターを得るためには，5～6 時間程度の測定時間が必要であり，測定時間の短縮が必要である。また，動径分布関数の高精度化のためには，(2)式で示す逆格子空間で高い散乱ベクトル Q 値まで測定し，得られる高精度な動径分布関数を用いて構造解析を実施することが理想である。しかしながら，実験室レベルの X 線発生源では，使用できる波長が決まっており，Mo ターゲットを利用しても最大の Q 値が精々～16 $Å^{-1}$ 程度しか取れなく，動径分布関数の高精度化が難しい。一方，SPring-8 においては，高輝度の高エネルギー X 線の利用が容易で，従来の実験室レベルでは到達できない高い Q 値まで測定が可能となった。

鈴谷ら[13]は，SPring-8 の高エネルギー X 線（40.9 keV）を用いて B_2O_3 ガラスの構造解析を行った。図 10 に，高エネルギー X 線回折から得られたガラス構造に由来する散乱因子 $S(Q)$ を示す。この散乱因子 $S(Q)$ は，実験室レベルで測定できる最大 Q 値を超える～20 $Å^{-1}$ 程度までの構造情報が得られ，動径分布関数の高精度化が可能となった。さらに，パルス中性子回折の実験データーと併用して，逆モンテカルロ法でシミュレーションを行った所，図 11 に示すように，B_2O_3 ガラス中に B_3O_6 のボロクソール環の存在を定量的に明らかにする事ができた。高エネルギー X 線をガラスの構造解析に適用する新しい展開が期待される。

放射光の発散せずに優れた平行性を利用するとナノレベルのガラス薄膜の構造解析も可能と

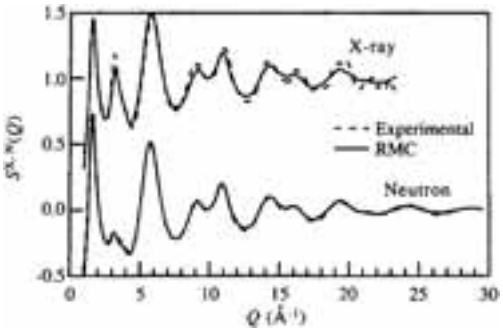

図 10　SPring-8 の高エネルギー X 線回折とパルス中性子回折から求めた B_2O_3 ガラスの散乱因子 $S(Q)$ と逆モンテカルロシミュレーション計算結果[13]

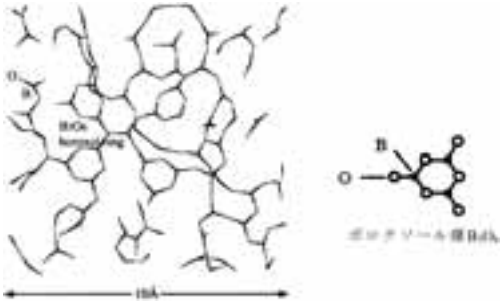

図 11　逆モンテカルロシミュレーションを用いて SPring-8 の高エネルギー X 線回折とパルス中性子回折結果か求めた B_2O_3 ガラスの構造（10 Å × 10 Å × 3 Å）[13]

なる。SPring-8 産業利用グループは，図 12 に示す微小角入射 X 線回折法を用いて，～5 nm 程度までの膜厚のガラス薄膜の構造解析[14]を可能にした。図 13 にシリコン基板に ECR プラズマ蒸着で作製した膜圧 58.2 nm のシリコン酸化物薄膜（SiO_x）X 線回折プロファイルと散乱因子 $S(Q)$ を示す。シリコン酸化物薄膜は，マイクロエレクトロニクスのデバイス材料や光学薄膜へ広く使用されているが，シリコン酸化物がガラス状態のために，膜構造は全く不明である。そこで，SPring-8 の高輝度で平行性の優れた放射光を用いて，SiO_x 膜の反射率を求め，これから薄膜だけからの X 線回折を行うための全反射臨界角（8 keV の X 線で 0.21°）を求めて，Si 基板からの X 線回折が混ざらない 0.16°の入射角条件で X 線回折プロファイルを求め，これから薄膜構造に関係する散乱因子 $S(Q)$ と動径分布関数を求めた。図

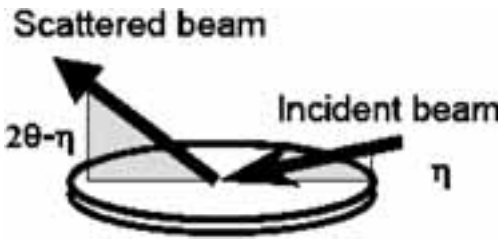

図 12　微小角入射 X 線回折法

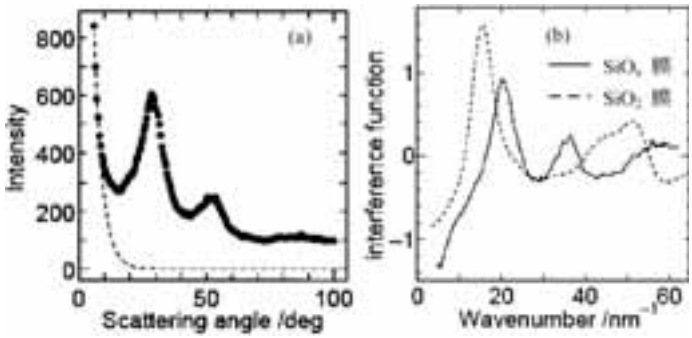

図 13　シリコン酸化物薄膜（SiO_x）の(a)X 線回折プロファイルと(b)散乱因子 $S(Q)$（実線：SiO_x 膜，点線：シリカガラス）[14]

13(b)に SiO_x 膜と比較するためのシリカガラスの散乱因子 $S(Q)$ を示す。SiO_x 膜は，シリカガラスと異なった散乱因子 $S(Q)$ を示し，これらの解析から，一部が酸化した SiO_2 を含んでいるが，大部分がアモルファスシリコンでできている膜である事が判明した。

4. 大型放射光施設 SPring-8

4.1 SPring-8 とその利用

大型放射光施設 SPring-8 は，兵庫県西播磨の播磨科学公園都市にある。産官学に広く開かれた共同利用施設として，日本原子力研究所および理化学研究所によって建設され，平成 9 年 10 月から一般供用が開始された。施設の管理・運営は，政府から放射光利用研究促進機構として指定された財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。SPring-8 は周長約 1.4 km の蓄積リングを持ち，蓄積電子の加速エネルギーは 8 GeV である。得られる放射光のスペクトルは図 2 で示した。赤外線から硬 X 線まで，幅広いスペクトルの光が得られるが，特に数 keV から 100 keV 以上の高エネルギー X 線領域で明るい光が得られ，重元素の K 吸収端 XAFS 測定が可能である。

SPring-8 では，現在 46 本のビームラインが稼動中，1 本が調整・建設中である。ビームラインには，共用ビームライン，原研あるいは理研が運営するビームライン，特定の団体によって建設・運用される専用ビームラインなどがあり，外部ユーザーが利用できるのは，共用ビームライン（R&D ビームラインを含む）と，原研，理研，物質材料研究機構ビームラインの一部の実験ステーションと一部のビームタイムである。

SPring-8 の利用形態は，実験成果公開義務の有無により，「成果非専有利用」と「成果専有利用」と大きく二通りに分類される。成果非専有利用とは，実験の成果を公開する利用である。この場合，ビーム利用料は無料となる。成果非専有利用はさらに，一般課題，緊急課題，特定利用研究課題の 3 種類に分かれている。一般課題は，年 2 回，5～6 月頃と 9～10 月頃に課題募集が行われる。最も一般的な利用形態であり，SPring-8 利用の大部分は一般課題である。緊急課題とは，緊急に実施すべきと考えられる極めて重要な研究について，随時受け入れて迅速な審査を行うものである。特定利用研究課題では，最長 3 年間にわたってビームタイムが配分される。この課題の申請に対しては，書類審査の他にヒアリングによる審査，また中間評価も行われる。

成果専有利用は，利用時間に応じたビーム利用料を支払うことで，実験成果を秘匿することができ，特許案件に絡んだ実験には適しているだろう。成果専有利用はさらに，通常利用課題，時期指定利用課題の 2 種類に分かれている。通常利用課題は，年 2 回，5～6 月頃と 9～10 月頃募集を行う（成果非専有の一般課題の募集と同時である）。この場合ビーム利用料は 472,000 円/8 時間である。時期指定利用課題は，迅速に測定に着手したいというニーズに応えるものであり，随時受付している。この場合，ビーム利用料は 708,000 円/8 時間となる。SPring-8 の課題募集は SPring-8 のホームページ（www.spring8.or.jp）でなされる。

4.2 産業利用ビームラインの利用

SPring-8 では産業利用促進のため，共用ビームラインの一つとして「産業利用ビームライン」（BL19B2）を建設した。このビームラインは偏向電磁石を光源とし，XAFS, 8 軸回折計，粉末回折計，イメージング，高エネルギー蛍光分析，反射率測定が利用でき，企業あるいは産学連携の研究グループの利用を対象としている。このビームラインでは，通常の年 2 回の課題募集の間に，追加の課題募集を行い，合計で年 4 回，課題申請を行う機会が提供され，民間企業の研究開発のタイミングにより合うようになっている。このビームラインでは，実験に対する技術的な支援が積極的に行われて

おり，放射光に不慣れなユーザーでも，スタッフと議論しながら測定を進めることができる。

また，㈶高輝度光科学研究センターでは，エレクトロニクス，金属・無機材料，高分子・有機材料，バイオの四分野に対応できる，4名のコーディネータを置き，ユーザーがSPring-8を利用する上での研究・実験のコーディネート，利用相談を行っている。

さらに，ワークショップの形式で，放射光の最新の成果について講演と討論を行う講習会と，実際にビームラインで，測定実習を行う研修会も行なわれている。研修会では，自分の試料を持ち込んで測定できる機会もある。講習会・研修会の開催案内についても，SPring-8ホームページで案内している。

5. おわりに

SPring-8を中心に，放射光を用いたガラス材料の分析・評価の現状について，簡単に紹介した。限られた誌面で放射光の分析法を全てご紹介するのは難しく，これ以外に，動的な性質を解明する非弾性散乱，結晶化過程を追跡できる小角散乱，放射光を用いた赤外分析や光電子分光法，挿入光源を用いた微小部分の構造解析や分析等，種々のX線を用いた分析・評価が可能となるので，ぜひ幅広く利用して頂ければと思っている。著者らは，産業界や産学官の産業基盤研究への放射光利用支援を業務としている。特に，ガラス業界の放射光利用が少ないのが現状であり，関心が有ればぜひ相談して頂きたい。

参考文献

1) 例えば，“Experimental Techniques of GLASS SCIENCE”, ed. by C. J. Simmons and O. H. El-Bayoumi, The Am. Ceram. Soc., (1993).
2) 飯野　潔；工業材料，49(11), 64 (2001)；同誌，49(12), 64 (2001)；同誌，50(2), 75 (2002)；同誌，50(3), 69 (2002)；同誌，50(4), 60 (2002)；同誌，50(5), 72 (2002)；同誌，50(6), 70 (2002)；同誌，50(7), 73 (2002)；同誌，50(8), 65 (2002)；同誌，50(9), 69 (2002)；同誌，50(10), 68 (2002).
3) 芳賀孝吉；第2回XAFS討論会要旨集，(1999) 2A05.
4) I. Tanaka et al, *Nature Materials*, 2, (2003) 541.
5) A. C. Wright, “Experimental Techniques of GLASS SCIENCE”, ed. by C. J. Simmons and O. H. El-Bayoumi, The Am. Ceram. Soc., (1993) p. 205–314.
6) N. Umesaki, D. A. H. Cunnigham, N. Kamijo, K. Handa and Y. Iwadate, “Borate Glasses, Crystals & Melts”, ed. by A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, The Soc. Glass Technol. (1997), p. 99–106.
7) K. Ozutsumi and K. Handa, Rev. Sci. Instrum., 75, (2004) 111–118.
8) P. H. Gaskell, “Borate Glasses, Crystals & Melts”, ed. by A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, The Soc. Glass Technol., (1997), p. 71–79.
9) K. Handa, M. Irie, H. Iwasaki, N. Ohtori and N. Umesaki, Phys. Chem. Glasses, 41 (2000) 345–348.
10) G. E. Brown, Jr., F. farges, G. Calas, “X-ray Scattering and X-ray Spectroscopy Studies of Slicate”, Reviews in MINERALOGY, Vol. 32 (1995), Am. Mineral. Soc., p. 317–410.
11) D. Bernard et al., *ESRF Highlights 2001*, (2002) 102.
12) D. Bellet et al., J. Appl. Cryst., 36, (2003) 366.
13) K. Suzuya, Y. Yoneda, S. Kohara and N. Umesaki, Phys. Chem. Glasses, 41 (2000) 282–285.
14) I. Hirosawa, Y. Uehara, M. Satoand N. Umesaki, J. Ceram. Soc. Jpn., Supplement 112–1, PacRim5 Special issue, 112 (2004) S1476–S1478.