

非線形光学材料の研究

松下電器産業(株)中央研究所 棚橋 一郎

Study of nonlinear optical material

Ichiro Tanahashi

Central Research Laboratories,

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1. はじめに

近年の目ざましい技術革新により全盛を極めて
いる半導体技術にもその限界が見られるようになってきた。特に増大の一途をたどる情報通信、情報処理分野における機器の大容量化、高速化に応えるには、電気信号によるデバイスに代わる新しい概念のデバイスの開発が望まれる。従来のデバイスでは、CR 時定数の壁に阻まれ、高速性の面で限界がある。この壁をブレイクスルーするために、光の有する高速性、並列性等の優れた特性を利用することが有望であると考えられている。そこで、光双安定素子等のデバイスの実用化を目的に非線形光学材料、特に3次の非線形光学材料の研究が盛んに行なわれるようになってきた¹⁻⁵⁾。3次の非線形光学材料の研究は、主に次の3材料分野にわたり行なわれている。すなわち1) 共役系有機物材料、2) 半導体超格子材料、3) 半導体微粒子分散材料である。

本報では、種々のマトリックスに分散した半導体微粒子分散系非線形光学材料の最近の研究例について紹介し、さらに、我々が行なっている単一および多元スパッタリング法により作製した半導体微粒子分散薄膜の特性について述べたい。

2. 半導体分散ポリマー

この分野の研究は、デュポン社のグループを中心に精力的に行なわれている。彼らは、Nafion フィルム(イオン交換フィルム)を酢酸カドミウム水溶液に浸漬し、Cdをイオン交換した後、 H_2S ガスと反応させることにより粒径30~200 ÅのCdSを分散したNafionフィルムを作製している⁶⁾。このフィルムの吸収スペクトルより求めたバンドギャップは、2.55~2.6 eVにあり、バルクCdSと比べ0.05~0.1 eVブルーシフトしていた。またこのフィルムには、室温で690 nmに1 ns以下の寿命を有する発光が見られ、この発光はCdS粒子の欠陥によると結論づけられている。縮退4光波混合法(DFWM)による同フィルムの $\chi^{(3)}$ の測定では、DFWMのシグナル強度と入射光のエネルギーとが1.9乗の関係にあり、 $\chi^{(3)}$ プロセスで予測される両者の2乗の関係に近い値を示すことが報告されている。同様なCdS分散Nafionフィルムのピコ秒レーザを用いた光学的な検討も行なわれている⁷⁾。さらに、同グループにより、粒径13~125 ÅのPbSをエチレン-メタクリル酸共重合体に分散したフィルムを作製し、このフィルムの量子サイズ効果を確認している⁸⁾。また、国内では、東北大学のグループにより、PbI₂分散エチレン-メタクリル酸共重合体の⁹⁾、東大と

三井東圧化学グループにより CdS 分散アクリロニトリル-スチレン共重合体の量子サイズ効果について研究されている¹⁰⁾。

3. 半導体分散担持ゼオライト, 多孔質ガラス

半導体を既知の細孔径を有する多孔質材料に分散担持することにより, 微粒子化する研究が行われている。この分野の研究についてもデュポン社のグループにより精力的に行なわれている。彼らは, mordenite や Y タイプゼオライトにイオン交換法により, Cd や Pb を担持し, さらに H_2S ガスと反応させることにより CdS あるいは PbS を分散担持したゼオライトを作製している¹¹⁾。CdS を 1 wt% 担持した Y タイプゼオライトでは, 粒径 13 Å 以下の CdS が生成し, 280 nm 付近に吸収ピークを示すことから, 量子サイズ効果を確認している。さらに, 東北大グループにより細孔径の異なるゼオライトに PbI_2 を担持した試料の¹²⁾, また, 筑波大グループにより CdSe を担持したゼオライトの量子サイズ効果について検討している¹³⁾。

ゼオライト以外の担体では, ノートルダム大学グループにより 40 Å 程度の細孔径を有する多孔質ガラスに塩化カドミウム水溶液と硫化ナトリウムを用いて CdS を担持させた試料の光学特性について検討している。この試料の量子サイズ効果は確認されていない¹⁴⁾。

最近, 我々は多孔質バイコールガラス® (PVG) を硝酸カドミウム水溶液に浸漬し, PVG に Cd を担持した後, H_2S ガスと反応させることにより PVG 担持 CdS (CdS/PVG) を作製しその光学特性について検討している¹⁵⁾。Fig. 1 に H_2S 熱処理温度を (a) 50, (b) 150, (c) 300°C と変化させて作製した CdS/PVG (0.5 mol 硝酸カドミウム水溶液に浸漬) の室温における透過スペクトルを示す。熱処理温度が高くなるに従い, バルク CdS の特性に近づいてゆくことがわかる。光吸収端から求めた試料 (a) のバンドギャップはバルク CdS の値より 0.85 eV ブルーシフトしていた。同図中, PVG とあるのは, PVG のみの透過スペクトルを示す。Fig. 2 には, Fig. 1 に示した特性を有する試料の室温での発光スペクトルを示す。透過スペクトルの特性に対応して, 熱処理温度が高くなるに従い,

発光が低エネルギー側にシフトすることがわかる。試料 (a) では, バルク CdS のバンド端発光に比べ, 高エネルギー側に発光が見られる。このようなスペクトルの変化は, PVG に担持された CdS 微粒子の量子サイズ効果によるものと考えている。

4. 半導体分散ガラス

半導体分散ガラスの研究は, 先に述べたポリマーやゼオライト, または多孔質ガラスに分散した半導体微粒子よりも詳細に検討されている。ここでは, 溶融法, ゼル・ゲル法, スパッタリング法により半導体分散ガラスの研究例について紹介した後, 我々が行なっている単一および多元スパッタリング法により作製した半導体微粒子分散薄膜の特性について述べることにする。

4.1 溶融法による半導体分散ガラス

溶融法による半導体分散ガラスの研究は, 非常に活発に行なわれている。分散する半導体は理論

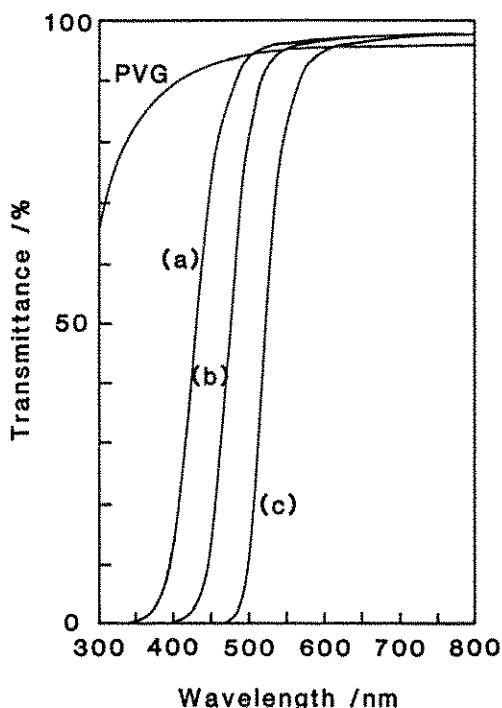


Fig. 1 Optical transmission spectra of CdS/PVG at room temperature. (a) heat-treated at 50°C, (b) 150°C, (c) 300°C.

的な興味もあいまって励起半径の比較的大きな CdS (~ 3 nm), CdSe, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 系¹⁶⁻²⁴⁾ および励起半径の小さな CuCl, CuBr 系²⁵⁾ と多様である。詳細については本誌解説^{2,4)} や参考文献 16-25 を参照されたい。

4.2 ゾル・ゲル法による半導体分散ガラス

ゾル・ゲル法による半導体分散ガラスの研究は、主に日本の研究グループにより精力的に行なわれている。愛工大グループは、CdS および PbS 分散 SiO_2 ガラスをゾル中の金属と H_2S との反応により作製し、その量子サイズ効果を確認している²⁶⁻²⁹⁾。京大グループでは、同様な方法により CdS 分散 SiO_2 ガラスの薄膜化を試みている³⁰⁾。さらに大阪府大グループでは、あらかじめ Cd 源と S 源をゾル中に入れて作製した CdS 分散 SiO_2 ガラスの量子サイズ効果について報告している³¹⁾。

4.3 スパッタ法による半導体分散ガラス薄膜

気相法 (スパッタ法) は、広範囲の複雑な化合物を薄膜化することが可能であり、得られる薄膜は興味深い物性を示す。半導体分散ガラス薄膜においても、多くの種類の半導体を多量にマトリックスに分散できる。このような理由から、最近こ

の分野の研究が盛んに行なわれるようになってきた³²⁾。

広島大と三重大とのグループにより、Ge, CdTe, CdSe, および CaAs を分散した SiO_2 薄膜の量子サイズ効果が確認されている³³⁻³⁵⁾。NTT グループは、CdSe 分散 SiO_2 薄膜の DFWM 法による $\chi^{(3)}$ の測定を行ない報告している³⁶⁾。また、神戸大グループでは、Ge 分散 SiO_2 薄膜の量子サイズ効果について検討している³⁷⁾。

ここでは、我々のグループで行なっている単一および多元スパッタ法により作製した CdS 分散 SiO_2 薄膜の光学特性について紹介したい。

最初に、単一ターゲットを用いたスパッタ法による CdS 分散 SiO_2 薄膜の作製について検討した³⁸⁾。ターゲットには、CdS タブレット (10 mm 直径, 1.5 mm 厚) を乗せた SiO_2 ガラス (80 mm 直径, 5 mm 厚) を用い、CdS の SiO_2 ガラス中への含有量は、タブレットの個数を変化させることにより制御した。基板には、 SiO_2 あるいは GaAs 板を用い、膜の組成分析は、GaAs 上に形成した薄膜を用いて行なった。スパッタ条件は、5.32 Pa のアルゴン雰囲気で行ない、rf 入力電力は 200 W とした。膜の成長速度は $0.2 \mu\text{m/h}$ であった。基板温度の制御は特に行なわなかった。また、薄膜のアニーリングは空气中 $300-650^\circ\text{C}$ の温度で所定時間行なった。

Fig. 3 に CdS 分散 SiO_2 ガラス薄膜の典型的な X 線回折図を示す。図中 (a) は、CdS 含有量が 52.3 at% の薄膜を 650°C で 1 時間アニールしたものである。(a) に見られるピークはいずれも六方晶系の CdS に見られる回折パターン (100), (002), (101), (110) と一致し、 SiO_2 ガラスマトリックス中に存在している CdS は、ターゲットに用いた CdS と同様、六方晶系であることがわかった。また、図中 (b) は CdS 含有量が 18.5 at% の as-depo の状態の X 線回折図である。この試料は、 650°C でアニール後も (b) とほぼ同様であり、(a) のようなピークは見られなかった。このように、CdS の含有量の少ないものは X 線回折による分析が困難であった。しかしながら、含有量の増大とともに六方晶系のピークが顕著になってくることから、含有量の少ない薄膜でも CdS は六方晶系で存在

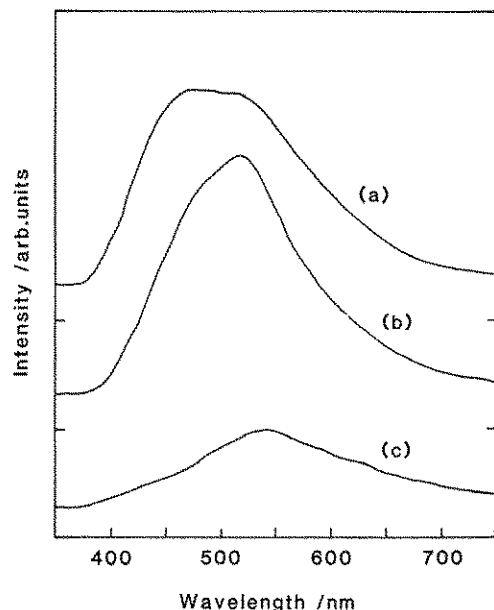


Fig. 2 Photoluminescence spectra of CdS/PVG at room temperature. (a) heat-treated at 50°C , (b) 150°C , (c) 300°C .

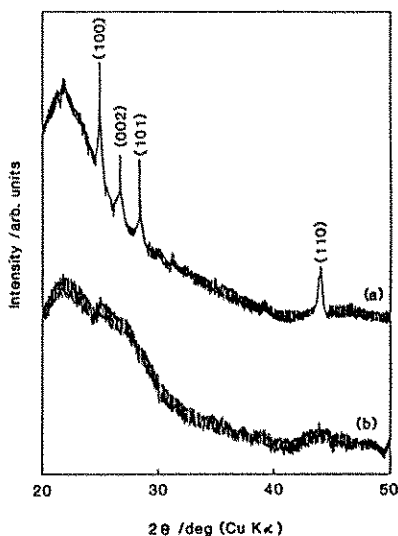


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the thin films: (a) the as-deposited film with 18.5 at% of CdS and (b) the film with 52.3 at% of CdS annealed at 450°C for 1h.

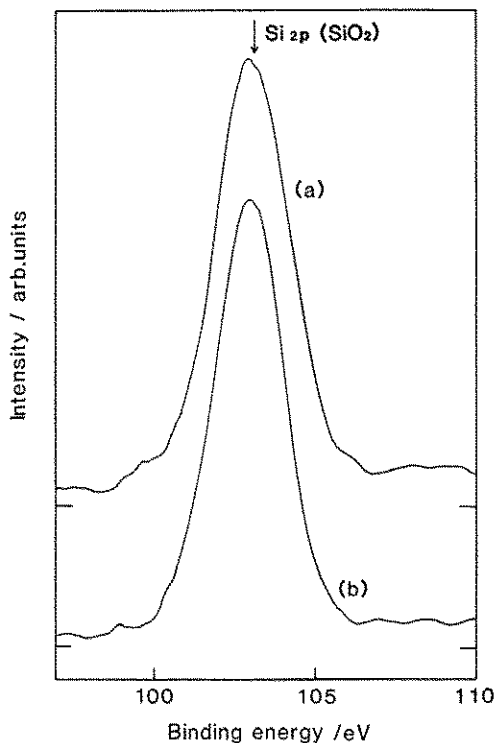


Fig. 4 Si2p electron spectra of the films containing 35 at% of CdS: (a) the film annealed at 450°C for 1h and (b) the as-deposited film.

していると考えられる。次に、 SiO_2 ガラスマトリックス中に存在している CdS の状態, 特にアニール前後での存在状態を検討するため, 膜の XPS による分析を行なった。用いた試料は CdS が 35 at% 含有されたものであり, アニールは空气中 450°C, 1 時間行なった。Fig. 4, 5 はそれぞれ Si_{2p} , O_{1s} の電子スペクトルを示したものである。図中 (a) は, 450°C で 1 時間アニールした膜の, (b) は as-depo の膜のスペクトルをそれぞれ示す。図中に示した (SiO_2) は SiO_2 結合中の Si あるいは O 原子の結合エネルギーを示す文献値である。両図より, Si と O 原子は, SiO_2 としてガラスマトリックスを形成していることがわかった。また, アニール前後でも電子スペクトルに変化は見られず, SiO_2 ガラスマトリックスは熱的に安定であることがわかる。同様に, Fig. 6 には Cd_{3d} の電子スペクトルを示す。図中 (a) は, 450°C で 1 時間アニール

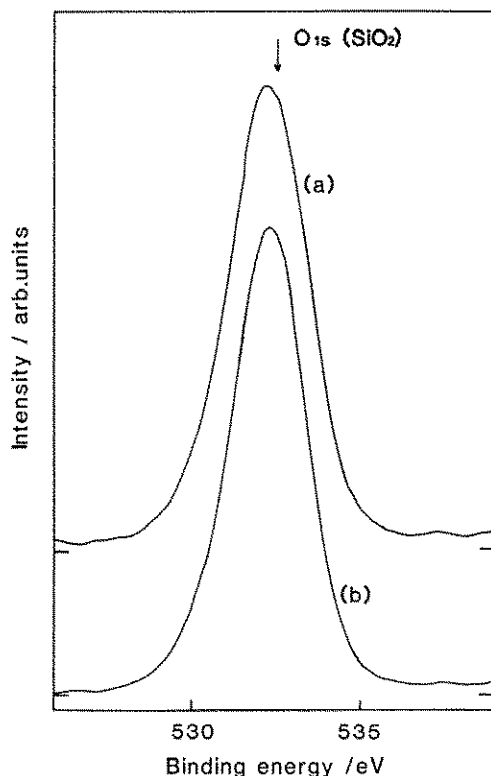


Fig. 5 O_{1s} electron spectra of the films containing 35 at% of CdS: (a) the film annealed at 450°C for 1h and (b) the as-deposited film.

ルした膜の、(b)は as-depo の膜のそれぞれスペクトルを示す。Fig. 6 には $\text{Cd}_{3\text{d}3/2}$ と $\text{Cd}_{3\text{d}5/2}$ とのスピンダブレットが見られる。図中、「CdO, Cd, CdS」はそれぞれ CdO, Cd, CdS 結合中の $\text{Cd}_{3\text{d}5/2}$ の結合エネルギーの文献値を示す。アニールした薄膜では、文献値 CdS の結合エネルギーに比べ高エネルギー側へのシフトが見られる。 SiO_2 ガラスターゲット上に CdS タブレットを設置して同時にスパッタする本実験方法では、Cd 原子が SiO_2 の O 原子により酸化され CdO となる可能性が考えられるが、Fig. 6 からわかるように SiO_2 ガラスマトリックス中の Cd と S 原子は、CdS として存在していることがわかった。アニール後の薄膜では、as-depo の膜と比較して CdS の結合状態が複雑になっているものと考えられる。以上のように、スパッタ法を用いて形成した CdS 分散 SiO_2 ガラス薄膜中の Cd と S 原子は as-depo の状態ですでに CdS とし存在していることがわかった。このことは、スパッタ法により SiO_2 に分散した CdS

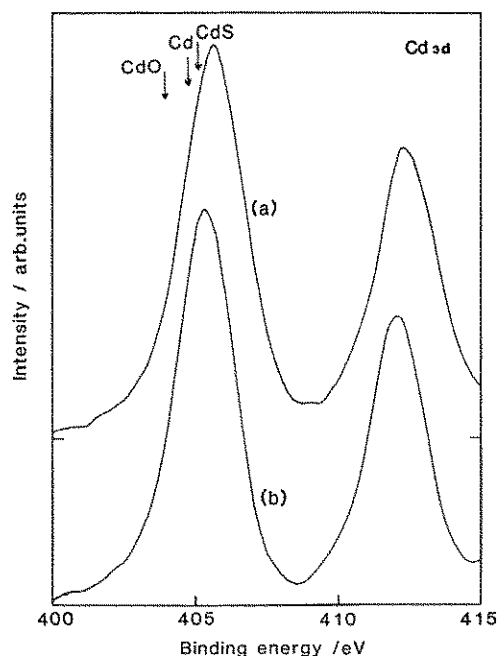


Fig. 6 Cd3d electron spectra of the films containing 35 at% of CdS: (a) the film annealed at 450°C for 1h and (b) the as-deposited film. CdS indicates the peak position of Cd3d electron spectra of CdS, Cd; Cd3d of Cd metal, CdO; Cd3d of CdO.

の生成は、従来のバルク半導体分散ガラスで報告されているような、ガラス中に別々に存在した Cd と原子とがアニーリングにより CdS の核生成を始め、引続き核成長を起こすというメカニズムとは異なっているものと考えられる。

Fig. 7 には、CdS の含有量の異なる SiO_2 ガラス薄膜の透過スペクトルを示す。図中 (a), は CdS の含有量が 18.5 at% の、(b) は 56.9 at% の膜、(c) は 92.6 at% の膜のスペクトルを示す。含有量が増大するに従いバルク CdS の透過スペクトルに近づいてゆくことがわかる。図中 (a), (b) には、明瞭なブルーシフトが見られた。スペクトル (a) の吸収係数の二乗と光のエネルギー ($h\nu$) との関係から求めたバンドギャップ (E_g) は 2.54 eV であり、この値はバルクの E_g (2.41 eV) に比べ 0.14 eV

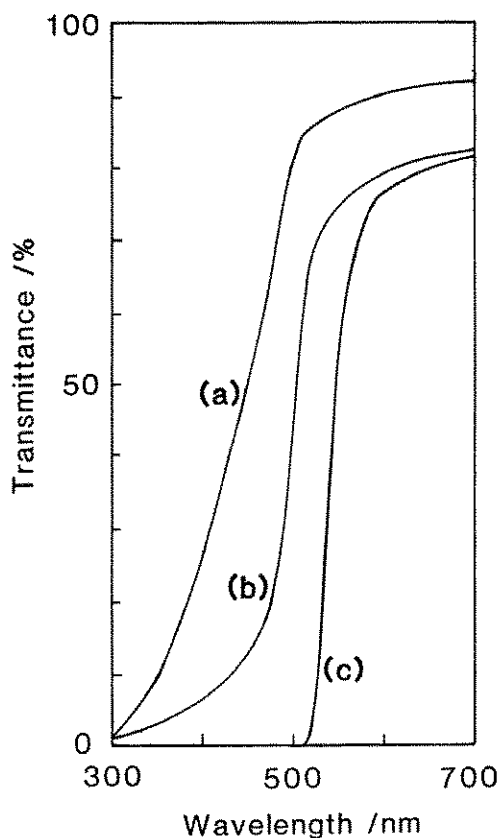


Fig. 7 Optical transmission spectra of the as-deposited films at room temperature: (a) the film with 18.5 at% of CdS, (b) 56.9 at% CdS, (c) 92.6 at%.

ブルーシフトしていた。バルクの半導体微粒子分散ガラスでは、半導体の含有量を 2 wt% 以上にすることが困難である。しかしながら、スパッタ法により 20 wt% 以上 CdS を含有した薄膜においても明瞭なブルーシフトが見られた。図中 (a) のブルーシフトの値 (ΔE_g) を用いて次式に示す理論式より計算した CdS の粒径はおおよそ 75 Å であった。

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8a^2\mu}$$

ここで h ; プランク定数, a ; 微粒子の半径, μ ; 換算質量である。

Fig. 8 に室温における CdS 分散ガラス薄膜 (a) と CdS 粉末 (b) では、不純物による深い準位からのブロードな発光 (700 nm 付近) とバンド端近傍の 2 つの発光が見られる。一方、CdS 分散ガラス薄膜 (a) では、2.55 eV にバンド端近傍と考えられるブロードな発光が見られた。このように、透過スペクトルに見られたブルーシフトの値に対応して、発光スペクトルにおいてもおおよそ 0.14 eV 高エネルギー側にピークがシフトしていた。透過およ

び発光スペクトルのこのような変化は、薄膜中の微粒子 CdS による量子サイズ効果に起因すると考えられる。同様な量子サイズ効果を、CdS 微粒子分散 Al_2O_3 薄膜についても見出ししている³⁹⁾。

吸収および発光スペクトルに量子サイズ効果を示した CdS 分散 SiO_2 ガラス薄膜を TEM により直接観察したところ、4-8 本の格子像をともなった 20-40 Å 程度の大きさの CdS 微粒子が見られた。観察できた CdS の粒径は、理論式より求めた値に比べ 60% 以下と小さな値を有していた。この両者の不一致については、粒径のバラつきあるいは CdS のガラスマトリックスとの相互作用等種々考えられるが、現在のところまだ不明な点が多い。

CdS 分散 SiO_2 ガラス薄膜中の CdS 含有量の E_g に及ぼす影響について検討した。Fig. 9 に、 E_g と CdS 含有量との関係を示す。 E_g は CdS 含有量と共に減少し、しだいにバルク CdS の E_g (2.41 eV) に近づいて行くことがわかる。CdS が 50 wt% 以上含有した薄膜においてもブルーシフト

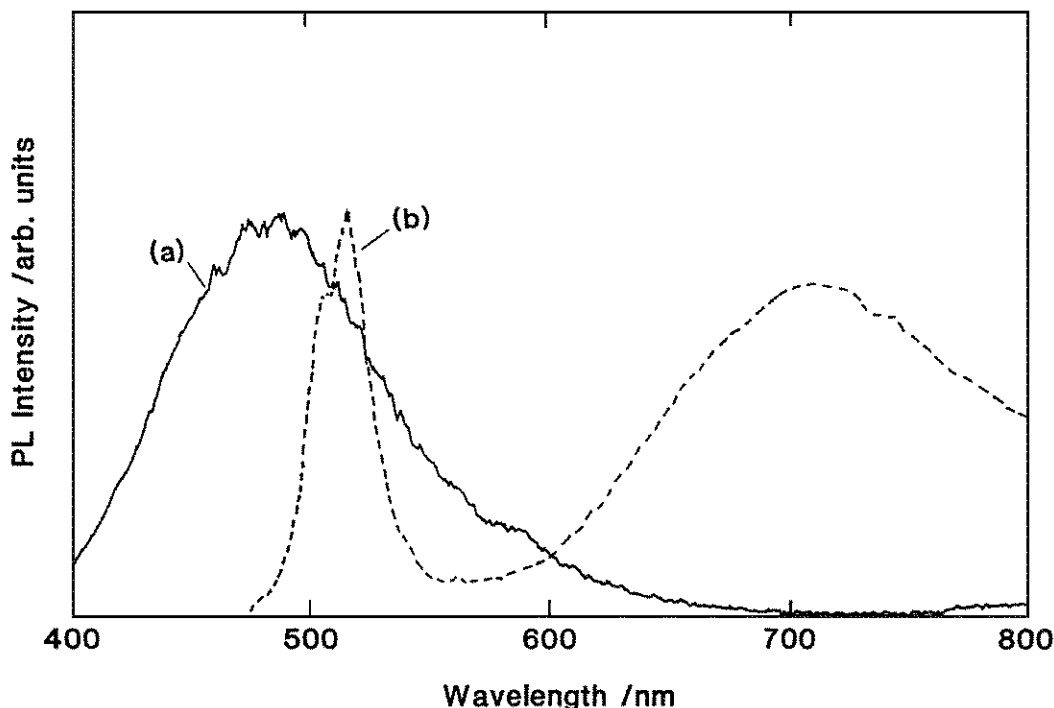


Fig. 8 Photoluminescence spectra at room temperature for (a) the film with 18.5 at% of CdS annealed at 450°C for 1h and (b) CdS powder with large grain size.

が見られる。このことは、CdS がガラスマトリックス中に比較的微粒子として存在しやすいことを裏付けている。

Fig. 10 には E_g とアニーリング時間との関係を示した。アニール温度は 550°C とした。また、試料には、CdS が 20.7 at% 含有されていた。アニール時間の経過とともに E_g が減少していくことがわかる。このことは、アニールによりしだいに CdS 微粒子が成長しバルク CdS の特性に近づいていくためであると考えられる。

Fig. 11 には、Fig. 10 に示した E_g より以下に示す理論式 (Lifshitz-Slyozov の近似式) を用いて

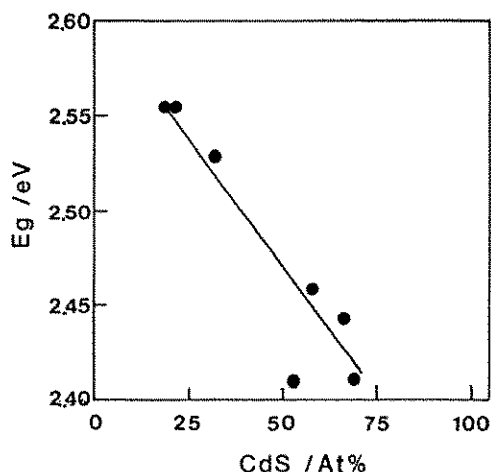


Fig. 9 Optical band-gap energy E_g of the films vs the concentration of CdS in the films.

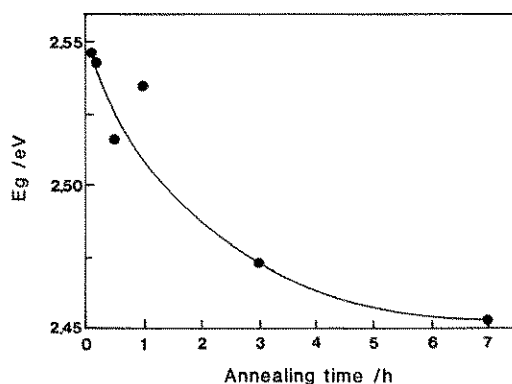


Fig. 10 Optical band-gap energy E_g of the films vs. the annealing time.

計算した CdS 微粒子の粒径とアニーリング時間の三乗根との関係を示した。

$$R(t) = \{(4/9)Dt\alpha\}^{1/3}$$

ここで、 R ；微粒子半径、 D ；拡散係数、 α ；比例定数、 t ；時間である。

Fig. 11 において、微粒子直径 d とアニーリング時間の三乗根とは直線関係にあることがわかる。このことより、CdS のアニールによる成長は、バルクガラス中の CdS の成長過程と類似しているのではないかと考えられる。

次に、多元スパッタ装置を用い CdS と SiO_2 ターゲットとを個別に制御し、CdS 分散 SiO_2 ガラス薄膜を作製した⁴⁰⁾。装置の模式図を Fig. 12 に示す。また、スパッタ条件を Table 1 にまとめる。このような条件で作製した薄膜の透過と発光スペクトルをそれぞれ Fig. 13, 14 に示す。この薄膜は、単一ターゲットを用いて作製した CdS 分散 SiO_2 ガラス薄膜と同様な傾向を有する光学特性を示すことがわかる。多元スパッタ法では単一スパッタ法と比較して、CdS の分散量の制御が容易であること、Cd と S とがほぼ化学量論比で分散できること等の特徴がある。

5. おわりに

半導体分散ガラス薄膜の特性を中心に、最近の

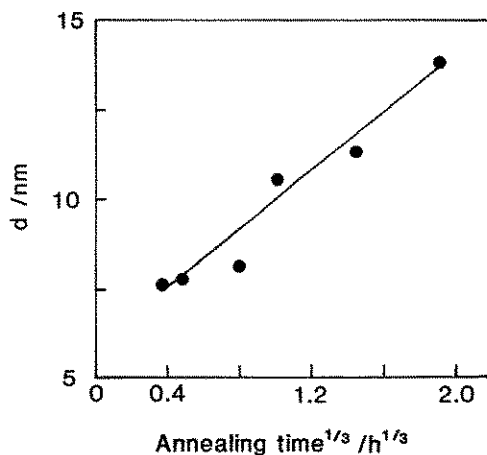


Fig. 11 Diameter of the CdS microcrystallite vs. the cube root of annealing time.

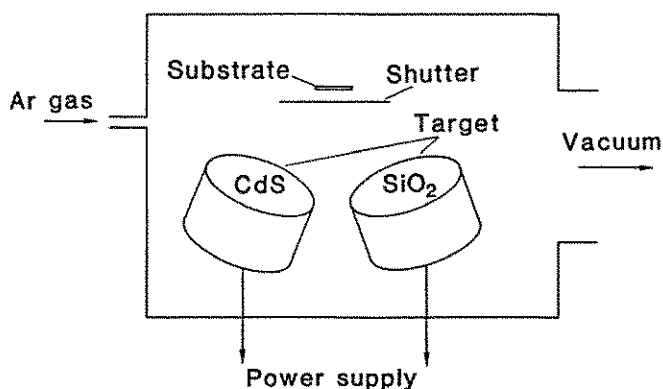


Fig. 12 Schematic illustration of multitarget sputtering system.

Table 1 Condition of multi-target sputtering

Target	SiO ₂ and CdS, 60 mm in diameter
Substrate	SiO ₂ and GaAs
Target-substrat spacing	30 mm
Sputtering gas	Ar
Gas pressure	5 Pa
Input power	SiO ₂ : 100-200 W CdS: 5-30 W

半導体分散系非線形光学材料の研究例について紹介した。非線形光学材料の研究は、広い分野の研究者により精力的に行なわれている。近い将来、実用化できる材料が開発されることを期待したい。

謝辞

CdS 微粒子分散 SiO₂ ガラス薄膜の特性に関する研究は、次世代産業基盤技術研究開発の一環として、(財)高分子素材センターを通じ、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けて実施したものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 那須弘行, 大坂之雄, New Glass 3, No. 2 (1988) 15.
- 2) 中村新男, New Glass 4, No. 2 (1989) 17.
- 3) 固体物理, 24 No. 11 “非線形光学材料特集

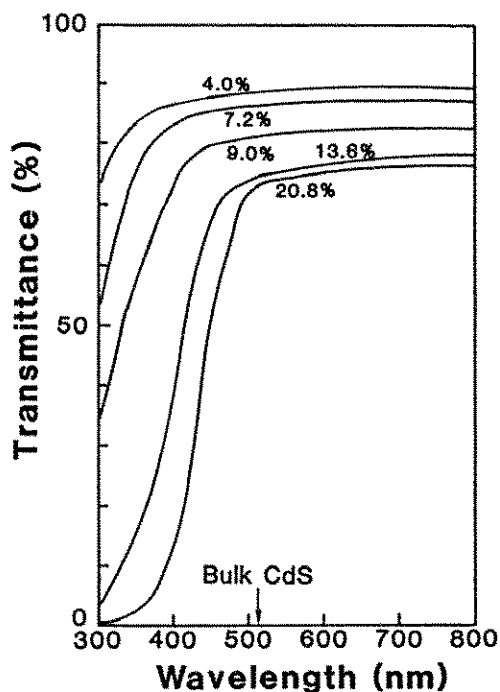


Fig. 13 Optical transmission spectra of the films with various CdS concentration.

号” (1989).

- 4) 那須弘行, New Glass 4, No. 4 (1990) 13.
- 5) 西野敦, セラミックス 25, No. 6(1990)516.
- 6) Y. Wang and W. Mahler, Opt. Communication, 61 (1987) 233.
- 7) E. F. Hilinski, P. A. Lucas and Y. Wang, J.

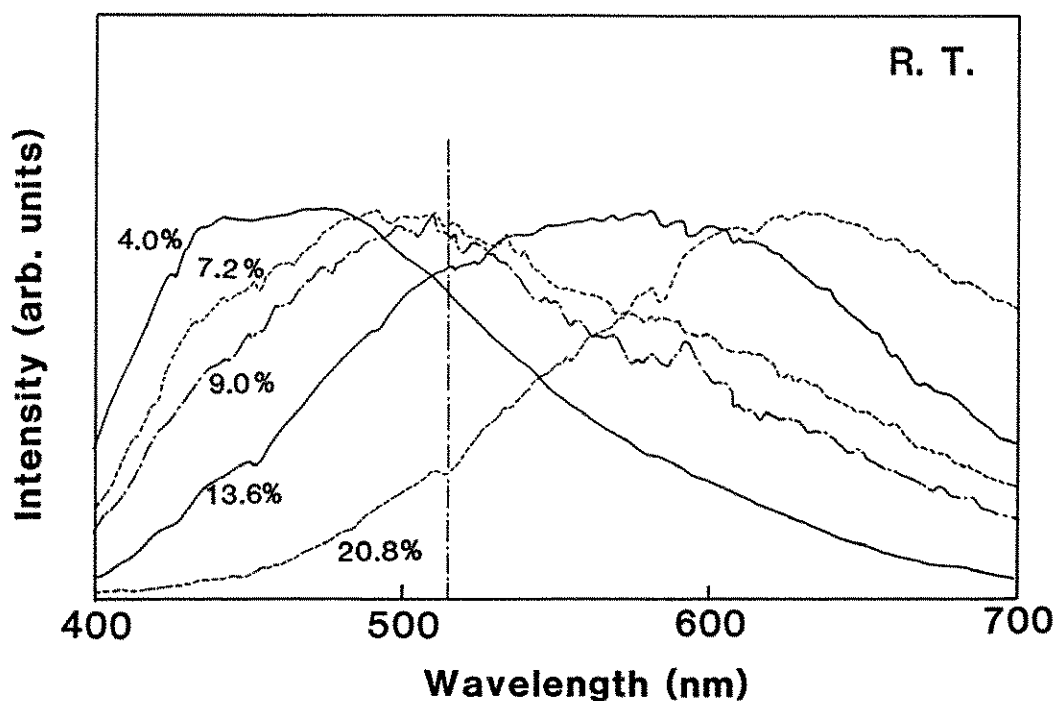


Fig. 14 Photoluminescence spectra of the films with various CdS concentration.

Chem. Phys. **89** (1988) 3435.

- 8) Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, and R. Kasowski, J. Chem. Phys. **87** (1987) 7315.
- 9) 後藤武生, 斎藤伸吾, 宮坂武志, 田中通義, 佐藤二美, 日本物理学会 1990 年春の分科会講演予稿集 1990 年 31 p-N-8.
- 10) 三沢和彦, 小林孝嘉, 八尾浩史, 林豊治, 日本物理学会 1990 年春の分科会 講演予稿集 1990 年 31 p-N-11.
- 11) Y. Wang and N. Herron J. Phys. Chem. **91** (1987) 257.
- 12) 湯子康, 野末泰夫, 後藤武生 日本物理学会 1990 年秋の分科会 講演予稿集 1990 年 3 a-X-2.
- 13) 田中章順, 大成誠之助, 荒井敏弘 日本物理学会 1990 年秋の分科会 講演予稿集 1990 年 3 a-X-7.
- 14) J. Kuczynski and J. K. Thomas, J. Phys. Chem. **89** (1985) 2720.
- 15) 棚橋一郎, 辻村歩, 三露常男 日本化学会春

季年会 講演予稿集 1991 年 3 D 3-11.

- 16) R. K. Jain and R. C. Lind J. Opt. Soc. Am. **73** (1983) 647.
- 17) J. Warnock and D. D. Awschalom, Phys. Rev. **B32** (1985) 5529.
- 18) J. Yumoto, S. Fukushima, K. Kubodera, Opt. Lett. **12** (1987) 832.
- 19) P. Horan and W. Blau, Semicond. Sci. Technol. **2** (1987) 382.
- 20) P. Roussignol, D. Ricard, and C. Flytzanis, Appl. Phys. **A44** (1987) 285.
- 21) N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland, and D. W. Smith, J. Appl. Phys. **61** (1987) 5399.
- 22) B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons, Phys. Rev. **B37** (1988) 10838.
- 23) H. Shinojima, J. Yumoto, and N. Uesugi, S. Omi, and Y. Asahara appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1519.
- 24) D. Cotter, C. N. Ironside, B. J. Ainslie, and

- H. P. Girdlestone, *Opt. Lett.* **14** (1989) 317.
- 25) A. Nakamura, H. Yamada, and T. Tokizaki, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 8585.
- 26) M. Nogami, K. Nagasaka, and M. Takata, *J. Non-Cryst. Solids* **122** (1990) 101.
- 27) M. Nogami, K. Nagasaka, and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2097.
- 28) M. Nogami, K. Nagasaka, and K. Kotani, *J. Non-Cryst. Solids* **126** (1990) 87.
- 29) 野上正行, *New Glass* **5**, No. 3 (1990) 339.
- 30) 吉田安秀, 横尾俊信, 幸塚広光, 作花済夫, 日本セラミックス協会 1990 年年会予稿集 1990 年 2 E 03.
- 31) N. Touge, M. Asuka, and, T. Minami, *Chem. Express*, **5** (1990) 521.
- 32) 那須弘行, *New Glass* **5**, No. 1 (1990) 79.
- 33) H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu, and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L 862.
- 34) K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi, Y. Osaka, and K. Takiyama *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1928.
- 35) R. Hayashi, M. Yamamoto, K. Tsunetomo, K. Kohno, Y. Osaka, and H. Nasu *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 756.
- 36) J. Yumoto, H. Shinojima, N. Uesugi, K. Tsunetomo, H. Nasu and Y. Osaka, *J. Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2393.
- 37) S. Hayashi, M. Fujii, and K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L 1464.
- 38) I. Tanahashi, A. Tsujimura, T. Mitsuyu, and A. Nishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 2111.
- 39) I. Tanahashi, M. Yoshida, T. Mitsuyu,

Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中

- 40) 吉田勝, 棚橋一郎, 三露常男, 西野敦, 第 37 回応用物理学関係連合講演予稿集, 1990 年 31 a-N-7.

〔著者紹介〕



棚橋 一郎 (たなはし いちろう)
 昭和54年 大阪府立大学工学部卒業
 昭和56年 大阪府立大学大学院修士過程修了
 同年 松下電器産業(株)入社, 電子部品材料の研究開発に従事, 現在に至る。
 昭和59年 IR 100 賞受賞
 昭和62年 電機工業会進歩賞受賞

〔連絡先〕

〒570 大阪府守口市八雲中町 3-15
 松下電器産業(株)中央研究所
 部品材料基礎研究所 第2研究室
 TEL 06-906-4860

Abstract

Recently, semiconductor-microcrystallite with large optical nonlinearity has attracted much attention as materials for optical devices. Various methods have been used to obtain semiconductor-microcrystallite, e. g. precipitation, melt-quenning, sol-gel, and sputtering. The semiconductors were doped in various types of matrices such as polymers, zeolites, and glasses. We have successfully prepared the SiO_2 thin films containing CdS microcrystallite by a single and a multi-target sputtering method.