

解説

電場配向ポリマーとその応用

和田 達夫・雀部 博之

理化学研究所国際フロンティアナノ有機フォトニクス 〒351-01 和光市広沢 2-1

(1992年3月7日受理)

Poled Polymers and Their Applications

Tatsuo WADA and Hiroyuki SASABE

Frontier Research Program, RIKEN
(The Institute of Physical and Chemical Research)
2-1, Hirosawa, Wako 351-01

1. はじめに

光電場に対して物質に誘起される分極がその線形性から外れる非線形光学応答は共役有機化合物の特徴的な光電子応答として認知され、この電子分極に由来する大きな非線形光学応答やその高速応答が理論的にも実験的にも明らかにされて来ている。

種々の非線形光学応答の中で光電場の二乗に比例する分極に基づく応答は(二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ で表される)、波長通倍素子やポッケルスセル等に実用化されている。この二次の非線形性の発現には対称心を欠く極性構造が必要であり、有機材料では単結晶、単分子膜、Z型やX型ラングミュア・プロジェクト(LB)膜、交互累積Y型LB膜、極性ポリマーなどで二次の非線形光学応答が報告されている。

二次非線形光学材料について、多くの化合物の系統的な物質探索により、分子レベルで個々の分子分極率(β)を増大させることは量子化学あるいは古典電子論の手法を援用した分子設計によって可能となっている。しかし、巨視的に大きな二次の非線形光学応答を得るためには個々の分子配向をいかに制御するかが重要である。

今日の半導体デバイスとの適合性や光通信への応用を考慮すると、非線形光学材料は光を用いた情報処理を担う能動素子として光導波路構造での応用が期待される。そのため、成膜性に富む材料の開発が望まれている。

2. 有機二次非線形光学材料

2.1 単結晶およびLB膜

粉末結晶の光第二高調波発生(SHG)の物質探索によ

り非常に多くの有機化合物がSHG活性であることが見い出された¹⁾。二次の非線形光学効果の発現する反転対称心のない有機結晶を得るためには、水素結合や不斉炭素の導入などの工夫が必要で、種々の分子設計が試みられている。しかし、これらの手法は普遍的ではなく、凝集体において分子のパッキングを制御することは難しい。また、有機物の結晶育成に関する知見は乏しく一般的な手法はなく、個々の分子について試行錯誤を繰り返すしかない。また、せっかく大きな単結晶を育成しても、物性評価やデバイス化では光学軸を決定して適当な結晶方位面を選ぶ必要がある。すなわち、結晶をカットし研磨する必要があり、柔らかく機械的強度に乏しい分子性結晶ではこの操作は非常に難しい。一方、LB膜の光導波路への応用を考慮すると、 μm 程度の膜厚を得るために数百回の累積が必要である。この累積膜では膜厚方向の構造の不均一さや面内でのドメイン形成による光散乱による伝搬損失が大きな問題として指摘されている²⁾。

2.2 ポリマー二次非線形光学材料

単結晶と比較すると、ポリマーの場合には材料システムとしての融通性が高いことが特長に挙げられる。例えば、ゲスト分子とホストポリマーの多様な組合せやクロモフォアを側鎖あるいは主鎖に共有結合で導入した種々の材料設計が挙げられる。二次非線形光学効果の発現には分極処理が必要で、強誘電性ポリマーやエレクトレット材料で広く用いられている電場配向(ポーリング)が有効で一般的である。このポーリングではクロモフォアの電場配向とその緩和の抑制が重要な問題である。本稿では、分光学的手法を用いたクロモフォア分子の電場配

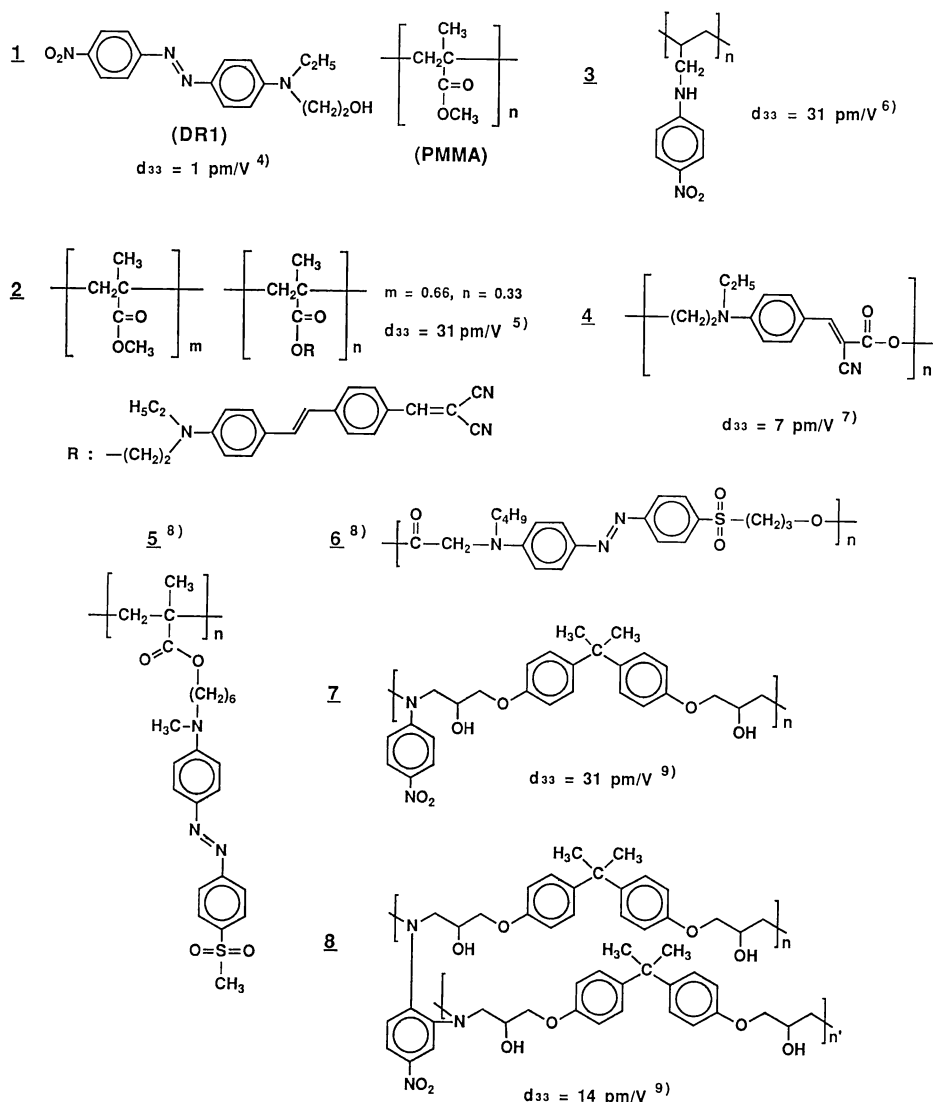


図1 電場配向ポリマーと非線形光学定数：分散型ポリマー (1)；側鎖型ポリマー (2, 3, 5)；主鎖型ポリマー (4, 6)；エポキシポリマー (7, 8)

向とその緩和挙動の解明や、電場配向ポリマー (poled polymer) の非線形光学特性の改善および新機能の付与を目的とした新規クロモフォアに関する研究例を紹介する。

2.3 電場配向ポリマー

非線形光学活性なクロモフォアをポリマーに分散させた分散型ポリマーでは均一分子分散だけではなく相分離が生じた複合体も研究されている³⁾。ポリマーを用いた材料システムでは各クロモフォアの性質 (永久双極子モーメント, 二次分極率, 吸収端) およびポリマーとしてのガラス転移温度, 分子量などをそれぞれ個別に最適化

することが可能である。種々の電場配向ポリマーの化学構造と報告されている二次非線形光学定数を図1にまとめる。

3. ポーリング

二次の分子分極率の大きなクロモフォアは分子内に電子供与基および受容基を有する分子内電荷移動 (CT) 型化合物であり, これらの置換基がパラ位に配置されたスチルベン誘導体やアゾン色素では永久双極子モーメントと二次の分子分極率の方向は平行である。そのために永久双極子モーメントの電場配向により, 個々の二次の分

子分極率の向きを揃えることが可能となる。薄膜試料のポーリング法として、膜の表裏に電極を設けた平板電極や膜表面に楕型にパターン化した電極に電圧を印加する方法やコロナ放電を利用したコロナポーリングなどがある。コロナポーリングではコロナ放電によって試料表面に deposit した荷電子に基づく電場を利用するために、電極を試料表面に設ける必要がない。コロナ放電は電極間電位、間隔、電極形状、雰囲気などに依存し、一般に制御し難い。しかし、電極材や印加電圧を選ぶことにより再現性よく均一にポーリングすることも可能である。

3.1 電場配向

非線形光学活性なクロモフォアとして広く用いられているアゾ色素の disperse red 1 (DR1) をポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) (1) に分子分散させた薄膜の可視領域の吸収スペクトルには 480 nm に極大が見られ、コロナポーリングすることにより吸光度の減少とピークシフトが観測される¹⁰⁾。DR1 の永久双極子モーメントは膜厚方向に配向する。そのために、クロモフォアの吸収断面積が減少し、透過光の吸光度減少が観測されるのである。さらに、配向緩和に従って吸光度は元の値に戻る。また、4-ニトロスチルベン誘導体を有する側鎖型ポリウレタン (図2) の場合には 390 nm に極大があり、同様にポーリングにより吸光度の減少が観測される。このように T_g 以上では側鎖のクロモフォアは分散型ポリマーのゲスト分子と同じように電場配向させることが可能である。

外部電場による永久双極子の配向度は、印加電場の下でマトリックスやその界面での誘電的あるいは静電的性質や熱平衡ポテンシャルエネルギーによって決まる。各クロモフォア分子の CT 軸を z 軸とし、その永久双極子モーメント μ_z および二次超分極率 β_z と Z 軸 (外部電場と平行でここではポリマーの膜厚方向) や X 軸と (外部電場と垂直で膜面内) のなす角をそれぞれ α , δ とすると $0 \leq \alpha \leq \pi$ での積分値 $\langle \cos \alpha \rangle$ はランジェバン関数を用いて表される⁷⁾。

$$\langle \cos \alpha \rangle = \coth \frac{p-1}{p} = L_1(p)$$

$$L_1 = \frac{1}{3}P - \frac{1}{45}P^3 + \frac{2}{945}P^5 - \frac{2}{9450}P^7 + \dots$$

ここで $p = \frac{\mu \cdot E}{kT}$

外部電場によって永久双極子モーメントの配向した電場配向ポリマーは無限の回転軸と鏡映面を持つ円柱状の対称性を有し、空間群 ∞mm あるいは $C_{\infty v}$ に属する。

二次非線形感受率はその局所場の補正項 ($f_i^{(1)}$ など) を考慮すると次式で表される。

$$\chi_{IK}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = N f_i^{(1)} f_j^{(2)} f_k^{(2)} \langle b_{IJK} \rangle$$

ここで N は単位体積当たりの分子数で $\langle b_{IJK} \rangle$ は (XYZ 軸における) 平均的な超分極率である。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{13}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

ここで $\chi_{13}^{(2)} = \chi_{24}^{(2)}$, $\chi_{31}^{(2)} = \chi_{32}^{(2)}$ であり、透明領域でクライマン則に従うとすると二つの独立な $\chi_{31}^{(2)}$, $\chi_{33}^{(2)}$ が残る。

分極軸に平行な成分は

$$\langle b_{zzz} \rangle = \langle \cos^3 \alpha \rangle \beta_z$$

(ここで $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zzx}$ である)

3次のランジェバン関数を用いて

$$L_3(p) = \left(1 + \frac{6}{p^2}\right)L_1(p) - \frac{2}{p} \dots \dots \dots$$

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N f_z^{(1)} f_z^{(2)} f_z^{(2)} \beta_z L_3(p)$$

となる。

一方、垂直な成分は

$$\langle b_{zxx} \rangle = \langle (\cos \alpha)(\sin^2 \alpha)(\cos^2 \delta) \rangle \beta_x$$

$$= \frac{\langle \cos \alpha - \cos^3 \alpha \rangle}{2} \beta_x$$

$$= \frac{1}{2}(L_1(p) - L_3(p))$$

従って、

$$\chi_{zxx}^{(2)} = \frac{1}{2} N f_z^{(1)} f_z^{(2)} f_z^{(2)} \beta_x [L_1(p) - L_3(p)]$$

と書ける。

今、電場 (E) および双極子モーメント (μ) が大きくない条件下では、 $\chi_{zzz}^{(2)}$ は次式のようになる。

$$\chi_{zzz}^{(2)} = \frac{N f_z^{(1)} f_z^{(2)} f_z^{(2)} \mu E \beta_z}{5kT}$$

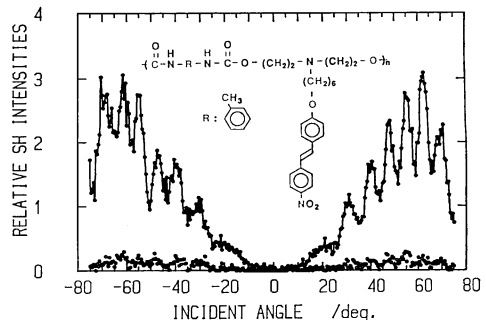


図2 ポーリングした側鎖型ポリウレタン薄膜のSHG メーカーフリンジ

ニトロステルベンを側鎖に有するポリウレタンの第二高調波 (SH) 強度の P-P 偏光 (P 偏光基本波に対する P 偏光 SH) および S-P 偏光の入射角度依存性は図 2 のようになる。この偏光特性から求められた二次の感受率は $d_{33}=3d_{13}$ ($d_{ijk}=1/2\chi_{ijk}^{(2)}$) の関係にあり、一次元的電荷移動型クロモフォアの熱平衡配向モデルで記述できることがわかる。

3.2 分子設計によるテンソル成分の制御

非線形光学効果の増大や電場配向ポリマーの改質を目指して、永久双極子の向きと電荷移動に基づく分極軸とが平行でなく、新たな非対角成分 (β_{ijk} で $j \neq k$ など) を与えるクロモフォアとしてニトロカルバゾール誘導体について非線形光学応答が検討されている¹⁰。ジフェニルアミンと等電子構造のカルバゾール環の 3, 6 位にアクセプタを導入すると分子内電荷移動に基づく新たな吸収が観測される。

3-ニトロカルバゾール誘導体の場合にはポーリングにより、DR 1 同様に吸光度の減少が観測されるが、3, 6-ジニトロ誘導体の場合には永久双極子の膜厚方向への配向に従い、逆に吸収断面積が増加し、透過光の吸光度の増大が観測された (図 3)。

ジニトロカルバゾール誘導体を PMMA に分散してポーリングを行ったところ、SHG の入射角依存性は図 4 のようになり、これより $d_{33} \approx d_{31}$ と結論づけられた。これは、前述の DR 1 や 4-ニトロステルベン系のポーリング ($d_{33}=3d_{31}$) と大きく異なる。永久双極子の向きと β ベクトルの向きの異なるクロモフォアを用いると、大きな非対角テンソル成分を付与できる。すなわち、クロモフォアとの組合せにより二次の非線形光学テンソル成分

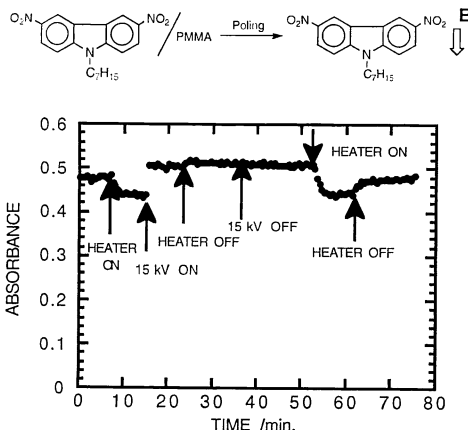


図 3 ジニトロカルバゾール誘導体/PMMA 薄膜のポーリングによる吸光度変化 (375 nm)

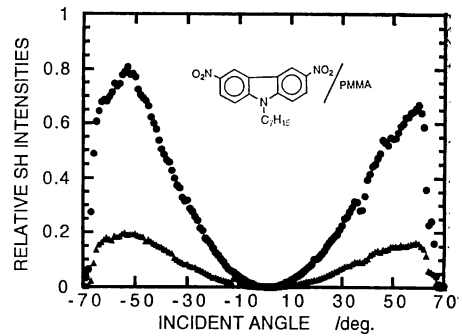


図 4 ポーリングしたジニトロカルバゾール誘導体/PMMA 薄膜の SHG メーカーフリンジ

の制御も可能である。

3.3 吸収スペクトル変化

クロモフォアの電場配向の「その場観察」の手段としてポーリング・脱ポーリングにおける SH 強度や吸収変化の測定などがある。SH 強度は二次非線形光学感受率やコヒーレンス長の関数であり、電場配向による屈折率変化の影響を受ける。一方、クロモフォアの電荷移動の電子遷移に注目した吸光度変化のほうがより直接的にクロモフォアの電場配向挙動を表す。この分光学的手法によりクロモフォアのポーリング・脱ポーリング挙動を観測することにより、最適ポーリング条件やポーリングダイナミクスを明らかにできる。

4. ポーリングダイナミクス

4.1 分散型ポリマーと側鎖型ポリマー

クロモフォアの配向とその緩和ダイナミクスにおけるポリマー主鎖の役割を明らかにするために、分散型ポリマーと側鎖型ポリマーについて電場配向の緩和を吸光度変化として比較検討した例を示す¹⁰。

比較的柔軟な主鎖構造を有するポリウレタンでは、主鎖構造によって分子運動を制御できその T_g を調節することが可能である。 T_g がほぼ同じ (65°C) になるよう調整した分散系 DR 1/PMMA と側鎖型ポリマーをコロナポーリングし、冷却した試料を再加熱することにより配向緩和を検討した (図 5)。各温度における吸光度の時間変化では、いずれも T_g 近傍以上で急激な緩和が観測された。しかし、 T_g 以下では側鎖型ポリマーのほうが緩和が抑制されている。この吸光度変化の初期緩和を指数関数でフィットして緩和の時定数を求めると、 T_g 以下の温度で顕著な差異があることがわかる (図 5(c))。このように、クロモフォアを共有結合で側鎖に導入することにより自由度が減少し、 T_g 以下の温度で電場配向

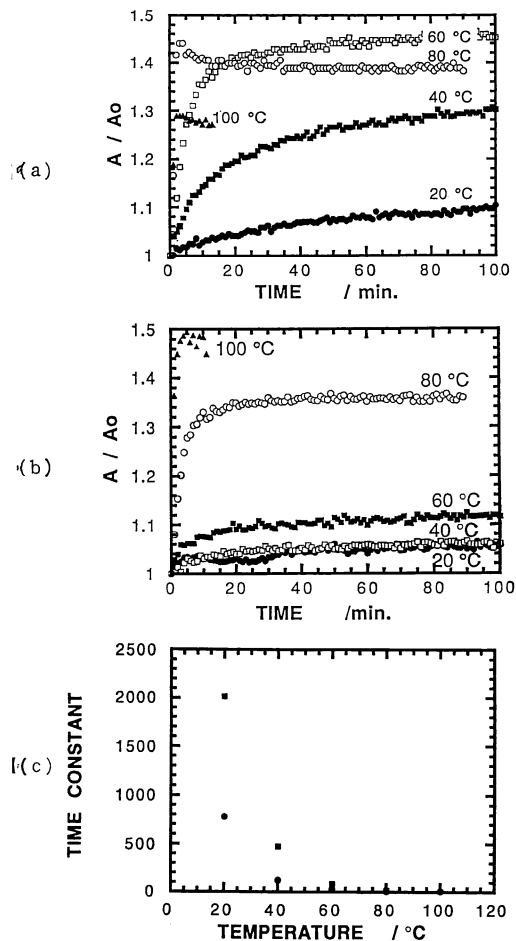


図 5 側鎖型ポリマーおよび分散型ポリマーの配向緩和 (a) DR 1/PMMA 薄膜と (b) ポリウレタンのポーリング電圧除去後の吸光度変化, (c) 各温度での緩和の時定数 ((●) DR 1/PMMA, (■) ポリウレタン)

の緩和を抑制することができる。

4.2 主鎖型ポリマーと側鎖型ポリマー

各モノマーの永久双極子モーメントの向きを揃えた head-to-tail 構造を有する主鎖型ポリマー (4, 6) では, 重合度を上げることにより $\mu\beta$ が相加され, 重合度 \sim 100 ではモノマーに比べて 3 \sim 4 桁の非線形性の向上が期待される⁷⁾. 実際には可溶性の付与と高 T_g 化の共重合設計の検討が必要である. 同じクロモフォアを有する側鎖型 (5) および主鎖型ポリマー (6) について SHG と熱刺激脱極電流 (TSD) が同時に測定されており, ポリマーの熱運動と配向緩和が検討されている⁸⁾. 側鎖型ポリマーの SHG の温度履歴はちょうど TSD の主分散に従い減少し, T_g 以上ではほぼゼロとなる. これは, その緩和が局所的再配向によるものが主であることを示

している. 一方, 主鎖型ポリマーの TSD は主分散の他に T_g 以上に主鎖運動によるピークが見られ, SHG 応答も T_g 以上の高温まで長く裾を引く. これは主鎖型ポリマーでは T_g 近傍の温度での局所的再配向では緩和しえない電場配向成分があることを示唆している.

4.3 電場配向の安定化

電場配向の安定化を目指し, 種々のポリマーが検討されている. 短い側鎖でクロモフォアを導入したビニルポリマー (3) は比較的高い T_g (125°C) にもかかわらず, その d_{33} 値は約 1 週間で 70% に減衰し, 緩和抑制では T_g の上昇だけでは不十分である.

電場配向の安定化に架橋反応を利用した化学的手法も応用されている. 非線形光学活性なアミンとエポキシとの反応によって得られた非架橋性エポキシポリマー (7) では通常の側鎖型ポリマーと同程度の緩和を示す. 一方, エポキシモノマーとジアミンとの反応による架橋性エポキシポリマー (8) は熱処理に従い T_g が上がり, 電場印加しながら熱処理することにより電場配向を固定化でき, 経時変化のない安定な非線形応答が報告されている⁹⁾. 非線形性を増大させるためにエポキシおよびジアミンともに非線形光学活性な分子設計がなされ, 非線形光学活性なサイトの濃度は 74% まで増大でき, $d_{33} = 45 \text{ pm/V}$ の値が達成されている¹¹⁾. このような架橋反応の材料設計は電場配向の緩和抑制では有効であるが, 構造の不均一性などにより光導波路における伝搬特性が悪く, 散乱損失の抑制が新たな課題として示されている.

耐熱性ポリマーのポリイミドをマトリックスに用いた分散型ポリマーで緩和の抑制が試みられ, 150°C で安定な電気光学効果が報告されている¹²⁾. これは, イミド化反応に伴う高密度化によるものであり, 300 \sim 360°C でポストキュアすることにより 200°C まで安定な電気光学応答が確認されている¹³⁾. しかし, クロモフォア分子の昇華や熱分解が問題となるために, 高温で安定なクロモフォアの新たな開発が必要である.

5. 電場配向ポリマーの応用

5.1 ポリマー導波路

光導波路材料としてのポリマー材料の特長として光学の透明性に優れ, 高いガラス転移温度 (これは側鎖長や主鎖構造によって制御できる), 小さい誘電率やフラットな周波数特性およびシングルモード導波路を容易に形成できることが挙げられる. とくに, フォトレジストに代表されるように既存の半導体プレーナ型のプロセッシングにマッチしやすく将来の光集積回路に向けて微細加

工, パターニングが容易である。実際に, 導波路構造の作成法として, フォトレジストを援用した微細加工や紫外線照射による褪色を利用した方法¹⁴⁾やポーリングによって局所的に屈折率を変化させた選択ポーリング¹⁵⁾などがある。

5.2 EO デバイス

三次の非線形光学効果による all-optical processing は非常に興味深い, 二次に比べると三次の非線形光学効果はずっと小さい, 現在の無機誘電体の electro-optical (EO) デバイスを有機材料によって改良するほうが実現性が高いと考えられる。

2-メチル-4-ニトロアニリン単結晶で $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ と $\chi^{(2)}(-\omega; 0, \omega)$ が SHG および電気光学効果により測定されており, その値は実験誤差内ではほぼ等しい値であった¹⁶⁾。有機材料の電気光学応答は電子分極による寄与が大きく, DC から光の周波数に至るまで分散が小さく, 格子振動の影響を受けず, より高周波での駆動が可能である。

位相シフトの性能指数は電気光学定数 γ_{ij} より $n^3\gamma_{ij}$ と書ける。Mach Zehnder 導波路デバイスにおける性能指数は伝搬する光の位相をちょうど π だけシフトさせるのに必要な電圧 $V\pi$ や変調可能な最も高い周波数 f_{\max} などを用いて $f_{\max}n^3\gamma_{ij}/V\pi(\epsilon_{\text{eff}}+1)$ と表される¹⁵⁾。

電気信号(ラジオ波)は誘電中を $v=c/\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}$ の速度で伝わる。ここで c は自由空間における光速, ϵ_{eff} は導波路材の実効誘電率である。光の位相速度は屈折率 n を用いて $v=c/n$ と書ける。現在 EO デバイスとして用いられている LiNbO₃ は $\epsilon_{\text{eff}}=38$, $n=2.2$ であり, ポリマーの場合それぞれ 3.5, 1.67 である。ラジオ波と信号光との位相のミスマッチはポリマーのほうがずっと小さい。すなわち, 変調デバイス材料としてポリマーのほうがより高速変調可能である¹⁷⁾ (表1)。

電場配向ポリマーを用いた 1×2 Mach Zehnder では, 14 dB のスイッチング比を得るために 10 V, 2×2 方向

表 1 EO modulators の特性

	LiNbO ₃ (EO) 素子	ポリマー (EO) 素子
電気光学定数 (pm/V)	32	10~50
誘電率	28	3~4
結晶育成温度 (°C)	1000	
導波路作成温度 (°C)	1000	150~200
導波路作成時間	10 h	10 min
伝搬損失 (dB/cm. 1.3 μm)	0.10	0.2~0.5
バンド幅 (GHz-cm)	10	120

性結合器では, -17 dB の変調に 7.5 V の駆動電圧が必要であった¹⁸⁾。また, 楕型電極を用いたフラウンホーファー変調器¹⁹⁾や高速光インターコネクションにおいて, 100 Mビット/秒のデジタル信号を 20 GHz で変調転送することに成功している¹⁷⁾。

6. おわりに

電場配向ポリマーにキャリア輸送能を有する光導電性クロモフォアを導入することにより光導電性の付与が可能であり, 光導電性電場配向ポリマーで photorefractive 効果が観測されている²⁰⁾。無機 EO 結晶では広く研究されている photorefractive 効果はミリワット級のレーザーパワーで発現するために, 位相共役波発生による光情報処理やダイナミックホログラムなど広範囲な応用が期待されている。しかし, 有機非線形光学材料ではまだ 2, 3 の研究例しかなく, 未踏の分野と言える。このような, 電場配向ポリマーの実用的な応用を考慮すると, ポリマー材料システムの融通性を最大に利用して, 電場配向と緩和抑制とをそれぞれ最適化した材料設計が望まれる。

文 献

- 1) D.S. Chemla and J. Zyss ed.: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, New York, 1987).
- 2) C. Bosshard, M. Kupfer, M. Florsheimer and P. Gunter: "Guided-wave nonlinear optics in 2-docosylamino-5-nitropyridine Langmuir-Blodgett films," *Proc. SPIE*, **1560** (1991) 344-352.
- 3) T. Watanabe, K. Yoshinaga, D. Fichou and S. Miyata: "Large second harmonic generation in electrically ordered p-nitroaniline-poly(oxyethylene) 'guest-host' systems," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 250-251.
- 4) K.D. Singer, J.E. Sohn and S.L. Lalama: "Second harmonic generation in poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 248-250.
- 5) K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, A.L. Lalama, R.B. Comizzoli, H.E. Karz and M.L. Schilling: "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 1800-1802.
- 6) M. Eich, A. Sen, H. Looser, G.C. Bjorklund, J.D. Swalen, R. Twieg and D.Y. Yoon: "Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer," *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 2559-2567.
- 7) C.S. Willand and D.J. Williams: "Nonlinear optical properties of polymeric materials," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 1304-1310.
- 8) W. Köhler, D.R. Robello, P.T. Dao, C.S. Willand and D.J. Williams: "Second harmonic generation.

- and thermally stimulated current measurements: A study of some novel polymers for nonlinear optics," *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 9157-9166.
- 9) M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson and G. C. Bjorklund: "Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field," *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 3241-3247.
 - 10) 和田達夫, 雀部博之: "ポールドポリマー", 新・有機非線形光学材料I, 中西八郎, 小林孝嘉, 中村新男, 梅垣真祐(編)(シーエムシー, 東京, 1991) pp. 113-118.
 - 11) B. Reck, M. Eich, D. Jungbauer, R. J. Twieg, C. G. Willson, D. Y. Yoon and G. C. Bjorklund: "Cross-linked epoxy polymers with large and stable nonlinear optical susceptibilities," *Proc. SPIE*, **1147** (1989) 74-83.
 - 12) J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb and R. Lytel: "Thermal stability of electro-optic response in poled polyimide systems," *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 225-227.
 - 13) J. W. Wu, E. S. Binkley, J. T. Kenney, R. Lytel and A. F. Garito, "Highly thermal stable electro-optic response in poled guest-host polyimide systems cured at 360°C," *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 7366-7368.
 - 14) Y. Shi, W. H. Steier, L. Yu, M. Chen and R. Dalton: "Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyester polymer with disperse red side groups," *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 1131-1133.
 - 15) J. I. Thackara, G. F. Lipscomb, R. S. Lytel and A. J. Ticknor: "Advances in organic electro-optic devices," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **109** (1988) 19-34.
 - 16) G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang: "An exceptionally large linear electro-optic effect in the organic solid MNA," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 1509-1516.
 - 17) G. F. Lipscomb, R. S. Lytel, A. J. Ticknor, T. E. Van Eck, D. G. Girton, S. P. Ermer, J. F. Valley, J. Kenney and E. Binkley: "Organic electro-optic devices for optical interconnection," *Proc. SPIE*, **1560** (1991) 388-399.
 - 18) G. R. Möhlmann, W. H. G. Horsthuis, J. W. Mertens, M. B. J. Diemeer, F. M. M. Suyten, B. Hendriksen, C. Duchet, P. Fabre, C. Brot, J. M. Copeland, J. R. Mellor, E. V. Tome, P. V. Daele and R. Baets: "Optically nonlinear polymeric devices," *Proc. SPIE*, **1560** (1991) 426-433.
 - 19) J. R. Hill, P. Pantelis and G. J. Davies: "Non-linear optical and electro-optical properties of polymer thin films for non-linear optical applications," *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **103** (IOP Publishing Ltd., New York, 1989) pp. 215-226.
 - 20) S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg and W. E. Moerner: "Observation of the photorefractive effect in a polymer," *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1846-1849.