

## 第3章 電場配向ポリマーの作製と評価

### 3.1 はじめに

電場配向ポリマーは、アゾ色素を分散又は化学的に結合したアゾベンゼン高分子薄膜を分子配向するポーリング処理を行うことで作製される。ここでは電場配向ポリマーの作製法として、一般的に用いられるコロナポーリングを利用する方法及びレーザー光による光異性化を利用する室温ポーリングについて述べる。また、デバイス応用のために重要な EO 定数、屈折率及び膜厚測定法について述べる。

### 3.2 電場配向ポリマーの作製

#### 3.2.1 使用材料

アゾベンゼン高分子薄膜には、分散型、側鎖型、主鎖型などの種類があるが、今回は分散型及び側鎖型のアゾベンゼン高分子を使用した。分散型として、ポリマーである polymethyl methacrylate(PMMA)に非線形分子としてアゾ色素 disperse red1(DR1)を分散した DR1/PMMA を、側鎖型としてはアゾベンゼン分子を側鎖に持つ poly-Orange Tom-1 Isophoronediiisocyanate(Poly-Orange Tom)、 poly-disperse red-19 toluendiisocyanate(DR19)を用いた。図 3.2.1(a),(b),(c)にそれぞれの構造図を示す。表 3.2.1 に材料の特性を示す。

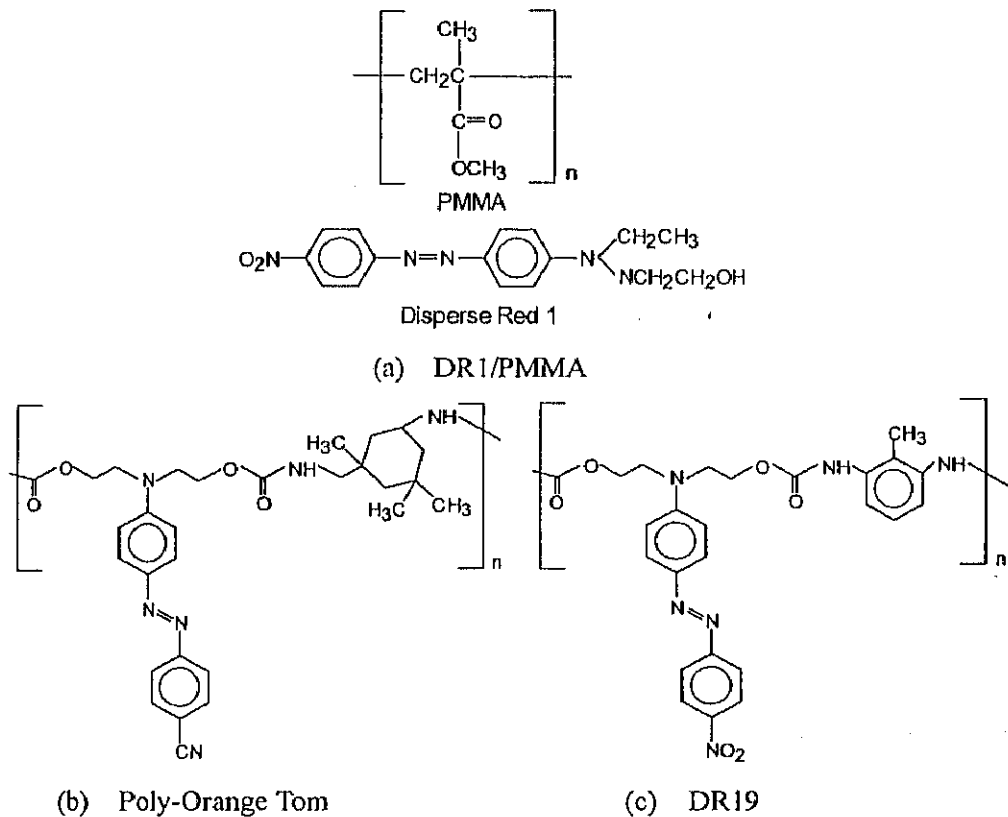


図 3.2.1 材料の化学構造

ポリマー	DR1/PMMA	Poly-Orange Tom	DR19
色素濃度(wt%)	10	60	65
ガラス転移温度(°C)	110	136	140
屈折率(633nm)	1.54	1.61	1.60
吸収ピーク波長(nm)	490	440	465

表 3.2.1 各材料の基礎特性

分散型ポリマーは、ホストポリマーに色素分子を混ぜただけなのに対して、側鎖型ポリマーは化学的にホストポリマーに色素分子を結合している。今回用いた側鎖型ポリマーの Poly-Orange Tom はトリケミカル社に合成を依頼したものである。その合成方法は図 3.2.2 に示す通りである。このような工程によって化学的に安定な Poly-Orange Tom を合成することができる。

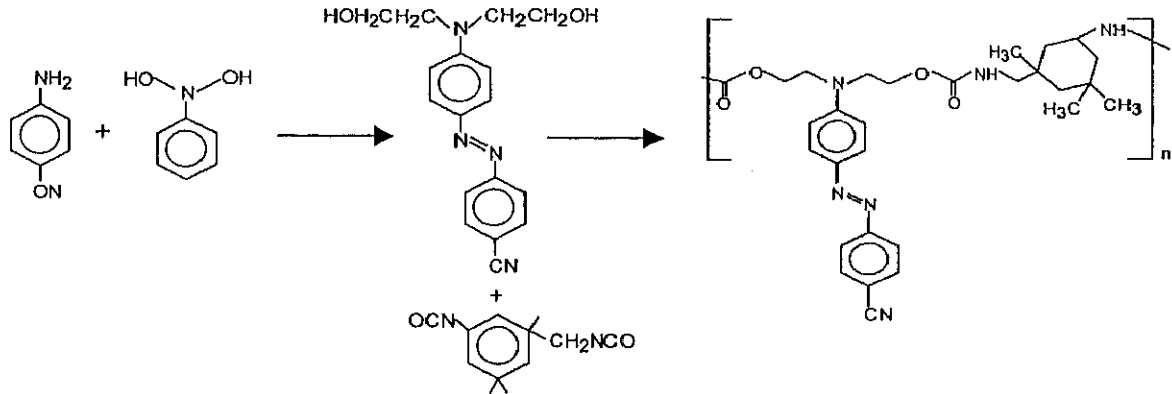


図 3.2.2 Poly-Orange Tom の合成工程

### 3.2.2 電場配向ポリマーの作製手順

電場配向ポリマーの作製は表 3.2.2 に示す 4 工程で行われる。最初、材料を有機溶媒に溶かして溶液化する。この際、Poly-Orange Tom 及び DR19 では  $0.2\mu\text{m}$  のフィルターを使用し、解け残りを除去した。溶液はスピコート法又はディップ法によりガラス基板上に製膜する。ポリマーの膜厚は、材料と溶媒の重量比及びスピコートにおける回転数で決まるため、これらのパラメーターを制御することで任意の膜厚を得ることができる。製膜後、ポリマー中の溶媒を除去するために、オープン又はホットプレートによりベーキングを行う。この処理は、ポリマー中に溶媒が存在するとポーリング時に表面ダメージを受けやすいために重要である。ポーリング方法にはコンタクトポーリングとコロナポーリングがあるが、今回は効果の大きいコロナポーリングを用いた。オープンを用いたコロナポーリング装置図を図 3.2.3 に示す。コロナポーリングではコロナ放電によりポリマー表面に帯電した電荷を利用してポーリングを行うため、高電圧の印加が可能である。針の高さはポリマーフィルムから 7mm 上方に固定した。図 3.2.4 はポーリング過程間の温度と印加電圧の関係を示したものである。ポーリング電圧  $V_p$  はポーリング温度  $T_p$  で印加され、ポーリング時間  $t_p$  後、電圧を印加したまま室温  $T_0$  まで冷却される。これによりポリマーの分極が固定され、電場配向ポリマーが作製される。

材 料		DR1/PMMA	Poly-Orange Tom	DR19
溶 解	溶媒	Chloroform	Cyclohexanone	Cyclohexanone
	重量比	Chloroform:DR1:PMMA=1:0.067:0.007	Cyclohexanone:Poly-Orange Tom=1:0.1	Cyclohexanone:DR19=1:0.1
	溶解時間	超音波槽 約 30 分		
製 膜	スピコート	1500rpm × 10 秒	1600rpm × 15 秒	1600rpm × 15 秒
	法	2000rpm × 30 秒	2000rpm × 10 秒	
ベーキング	オープン	90 度、1 時間		
ポーリング	コロナ	110 度、10 分	136 度、20 分	141 度、20 分
	ポーリング	電圧任意	電圧任意	電圧任意

表 3.2.2 電場配向ポリマー作製手順

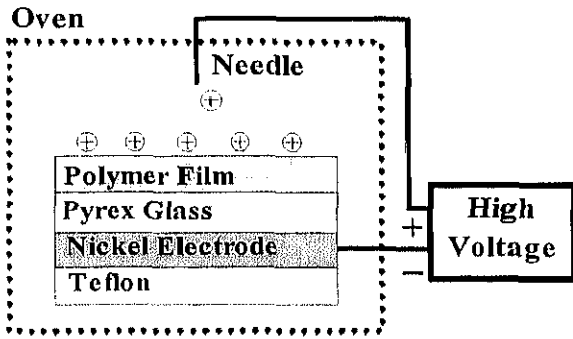


図 3.2.3 コロナポーリング装置図

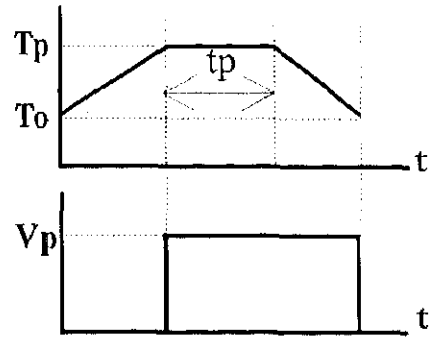


図 3.2.4 温度と印加電圧の関係

コロナポーリングにより作製されたサンプルの配向状態を確認する方法として、位相差顕微鏡により異方性を確認する方法、電圧を印加してEO効果による変調を確認する方法又は第2次高調波を発生させる方法等があるが、今回は分光光度計を用いて配向の確認を行った。この原理は、色素分子が配向されることにより吸収断面積が減少することを利用するものであり、吸光度の減少により配向状態が確認できる。上記方法により作製した電場配向ポリマーのポーリング前後の吸光度変化を図3.2.5に示す。図3.2.5(a)はDR1/PMMAを6kV、110度、10分でポーリングしたものであり、図3.2.5(b)はPoly-Orange Tomを6kV又は7kV、136度、20分でポーリングしたものである。両方ともポーリングにより吸光度の減少が確認され、分子が配向されていることが分かる。また、Poly-Orange Tomでは、ポーリング電圧の違いによる吸光度の変化の測定結果も示したが、ポーリング電圧が大きいほど吸光度の減少も大きいことが分かる。このことは、ポーリングの効果はポーリング電圧に比例しており、大きな電圧を用いることでよく配向されることを示している。ただし、ポーリング電圧が大きくなりすぎると表面ダメージが大きくなるため注意する必要がある。

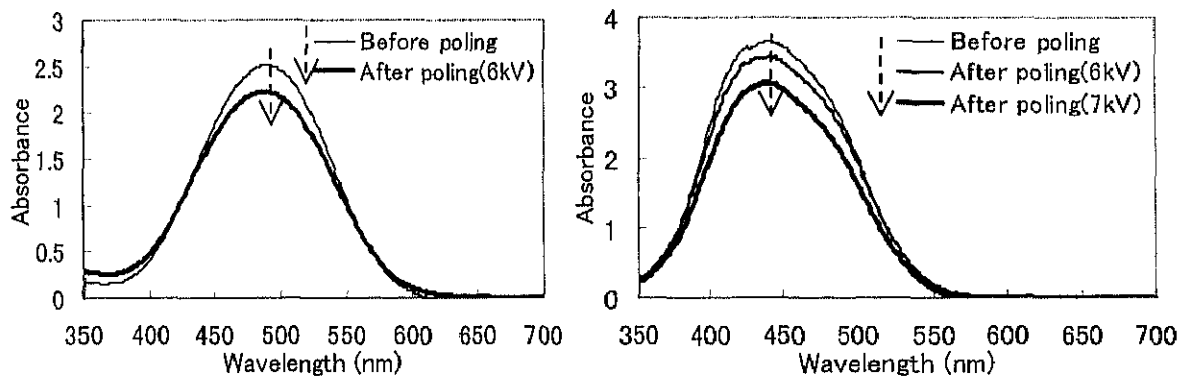


図 3.2.5 ポーリングによる吸光度の変化 (a)DR1/PMMA (b)Poly-Orange Tom

### 3.3 電気光学定数の測定

EO定数の測定法には、ファブリペロー干渉計を用いる方法[1]、Mach-Zehnder干渉計を用いる方法[2]等がある。今回は、エリプソメタリー法によって、EO定数の測定を行った[3]。この方法の利点として、導波路技術を必要としないために測定が簡単であること、ポーリング後だけでなくポーリング過程も観測できることが上げられる。

#### 3.3.1 測定原理

図3.3.1に測定光学系を、図3.3.2にサンプル中での光で伝搬の様子を示す。この光学系は、45度偏光のHe-Neレーザー光をサンプルに入射角 $\theta$ で入射し、印加電圧によって生じる屈折率楕円体の変化を強

度変化として検出するものである。

ディテクターで検出される出力強度  $I_o$  は、次式で表される。

$$I_o = 2I_c \sin^2 \left( \frac{\psi_{sp} + \Delta\psi_{sp}}{2} \right) \quad (3.3.1)$$

ここで、 $\psi_{sp}$  はバビネーソレイユ補償器によって変えられる常光線と異常光線間の位相差、 $\Delta\psi_{sp}$  は EO 効果による屈折率変化によって生じる常光線と異常光線の位相差、 $I_c$  は最大強度の半分を示す。ポーリングしたサンプルは、サンプル平面に垂直な方向を光軸とする屈折率楕円体(常光線屈折率: $n_o$ 、異常光線屈折率: $n_e$ )を形成する。図 3.3.2 に示すように、サンプルに角度  $\theta$  で入射された場合、サンプル中での異常光線の屈折率  $n_p$  は、

$$\frac{\sin^2 \alpha_p}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \alpha_p}{n_o^2} = \frac{1}{n_p^2} \quad (3.3.2)$$

となる。ここで、 $\alpha_p$  はサンプル内での異常光線の屈折角を示し、スネルの法則により入射角  $\theta$  と次のような関係がある。

$$\sin \theta = n_p \sin \alpha_p \quad (3.3.3)$$

常光線の屈折率は、

$$n_s = n_o \quad (3.3.4)$$

となる。変調電圧として、 $V=V_m \sin \omega_m t$  が印加された時、EO 効果による屈折率変化によって生じる位相差と屈折角変化によって生じる位相差が現れる。

$$\delta_\psi = \frac{2\pi}{\lambda} (s\delta_n + n\delta_s) \quad (3.3.5)$$

$$\delta_n = \frac{rn^3 V_m}{2d} \quad (3.3.6)$$

$$s = \frac{2d}{\cos \alpha} \quad (3.3.7)$$

ここで、 $\lambda$  は波長、 $r$  は EO 定数、 $d$  は電極間の距離、 $s$  は光路長を示す。

解析を簡単にするため、 $n_o=n_e=n$ 、また構造の対称性により、 $r_{33}=3r_{13}$  とすると、位相差は次の式が得られる。

$$\delta\psi_{sp} = \delta\psi_p - \delta\psi_s = \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (3.3.8)$$

$$\Gamma_m = \frac{2\pi n^3 V_m r_{33}}{3\lambda d} \left[ s - \frac{4d^2}{sn^2} \frac{\sin^2 \theta}{(1 - \sin^2 \theta/n^2)^2} \right] \sin^2 \alpha_p \quad (3.3.9)$$

図 3.3.3 は出力強度  $I_o$  と位相差  $\psi_{sp}$  の関係を示す。通常、EO 効果による変調は小さいことから、バビネーソレイユ補償器によって常光線、異常光線間の位相差を  $90^\circ$  ずらし、最大強度の半分  $I_c$  にバイアスされる。変調される光線強度  $I$  と  $I_c$  は次式のように近似される。

$$I_m / I_c \approx \delta\psi_{sp} \quad (3.3.10)$$

これらの関係から、EO 定数  $r_{33}$  は、

$$r_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}}{(n^2 - 2\sin^2 \theta)^2 \sin^2 \theta} \quad (3.3.11)$$

となり、この式より EO 定数を求めることができる。ここで、 $I_m$  は変調の振幅強度である。

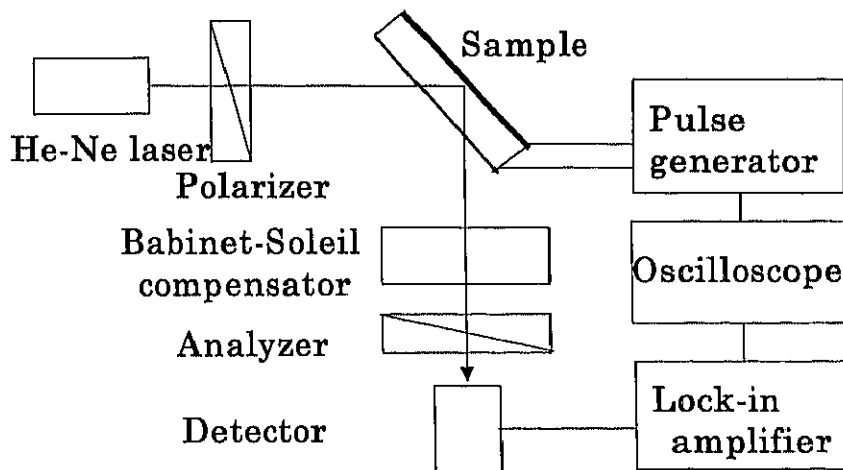


図 3.3.1 EO 定数測定用光学系

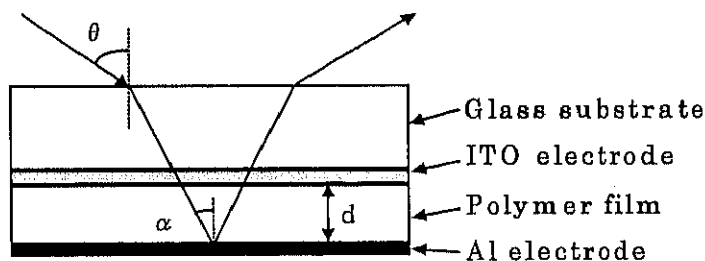


図 3.3.2 サンプル内での光線の伝播

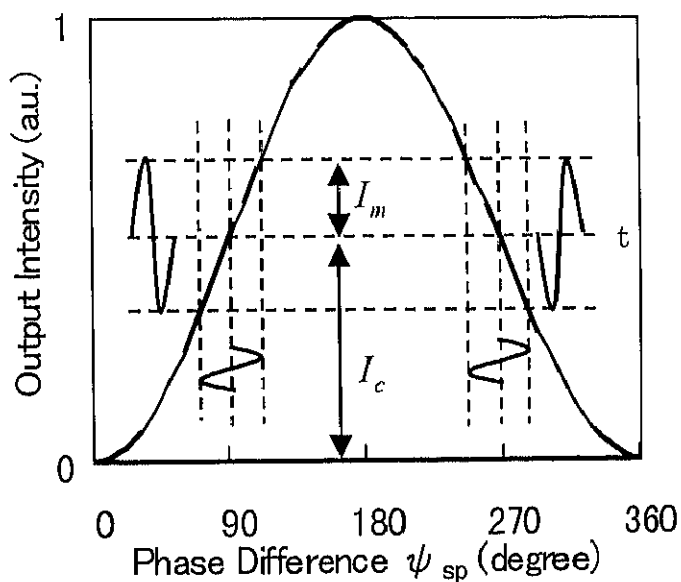


図 3.3.3 出力強度と s 波と p 波間の位相差の関係

### 3.3.2 測定結果

図 3.3.2 に示すように、測定試料は厚さ約  $1\mu\text{m}$  の DR1/PMMA(10wt%)、PMMA、Poly-Orange Tom(60wt%)、DR19(65wt%) をスピンコーティング法により ITO 付ガラス基板上に作製し、コロナポーリングを行った後、Al を蒸着して作製した。各ポリマーのポーリング条件と測定された EO 定数は表 3.3.1 のようになった。ここで、入射角  $\theta$  は 45 度とし、ポリマーの屈折率は DR1/PMMA、Poly-Orange Tom 及び DR19 はそれぞれ  $n=1.54$ 、 $1.6$ 、 $1.6$  とし、PMMA は  $n=1.49$  と仮定した。また、PMMA をポーリングしたもので EO 信号を観測できることが分かった。しかし、この値は EO 効果によるものではなく圧電効果による変調信号を EO 信号としてとらえた場合の値であり、DR1/PMMA の変調信号にも圧電効果による変調信号がわずかに含まれていることが分かる。この結果より、コロナポーリングを用いた場合の EO 定数は、一般に報告されているコンタクトポーリングを用いた場合(DR1/PMMA では  $3\text{pm/V}$ )より大きい値を示すことが分かった。また、Poly-Orange Tom の EO 定数は  $r_{33}=26.4\text{pm/V}$  であり、無機 EO 材料である LN( $r=32\text{pm/V}$ )と同じような EO 定数を持つことが分かった。これに対し、DR19 の EO 定数は通常とは異なる特性を示した。理論的には、バビネーソレイユ補償器による位相差を 90 度又は 270 度とした場合、ほぼ同じ大きさの変調が観測されるが、DR19 では大きな変調の違いが生じた。この差が生じる原因としては、ポリマーフィルムにおける吸収が大きな影響を及ぼしていると考えられる。実際に、吸収領域で EO 定数を測定した際、位相差 90 度、270 度での変調の大きさに差が生じることが報告されており、この効果を考慮したデバイス応用も検討されている[4]。

次に、デバイス応用に重要な EO 定数の経時変化を調べた。図 3.3.4(a),(b)に Poly-Orange Tom と DR19 の経時安定性を示す。ポーリング後数十時間は EO 定数の減少がみられた。また、それ以後は一定値に達し、長時間安定であることが確認できた。これらのことから、今回用いた側鎖型の Poly-Orange Tom 又は DR19 が EO デバイス材料として有望であることが確認できた。

ポリマー		DR1/PMMA	PMMA	Orange Tom	DR19
ポーリング 条件	電圧(kV)	4	5	6	5.5
	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	110	110	141	141
	時間(min)	10	10	20	20
EO 定数( $r_{33}$ )pm/V		8.0	0.5	26.4	72.4

表 3.3.1 各材料の EO 定数

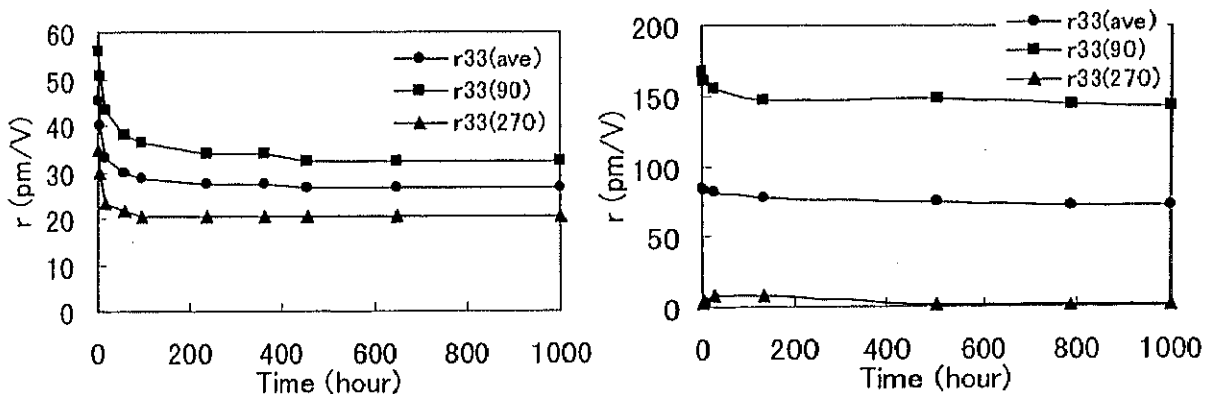


図 3.3.4 EO 定数の経時安定性 (a)Poly-Orange Tom (b)DR19

### 3.4 m-line 法による膜厚と屈折率の同時測定

ポリマーの屈折率を求める方法として、エリプソメタリー、反射測定、Kramers-Kronig 解析などが知られている。膜厚と屈折率を同時に測定する方法として、プリズムカップリング法(m-line 法)[5]がある。この方法は、カップリング角のみを測定するだけでよく、簡単である。ここでは、m-line を用いて膜厚及び屈折率の同時測定を実施した。

#### 3.4.1 測定原理

m-line 法の光学系を図 3.4.1、サンプル構造を図 3.4.2 に示す。光源は波長 633nm の He-Ne レーザーが用いられ、波長板によって入射偏光が選択される。出射平面ではモードに対応した暗線が観測される。この暗線が出る角度を測定することで、膜厚及び屈折率が同時に測定できる。

入射カップリング角 $\theta_m$ から得られる実効屈折率 $N_m$ は、

$$N_m = \left( n_p^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_m \right)^{1/2} \sin \alpha + n_0 \cos \alpha \sin \theta_m \quad (3.4.1)$$

である。ここで、 $n_p$ 、 $n_0$  はプリズム及び空気の屈折率である。実効屈折率はポリマーフィルムの膜厚及び屈折率に関係があり、モード方程式を用いて次のように表すことができる。

$$\frac{4\pi d (n_f^2 - N_m^2)^{1/2}}{\lambda} - 2 \tan^{-1} \left[ k_c \left( \frac{N_m^2 - n_0^2}{n_f^2 - N_m^2} \right)^{1/2} \right] - 2 \tan^{-1} \left[ k_s \left( \frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2} \right)^{1/2} \right] = 2m\pi \quad (3.4.2)$$

ここで、 $m=0,1,2$  である。定数  $k_c$ 、 $k_s$  は TE モード、TM モードで次のように表される。

$$\text{TE mode: } k_c = k_s = 1 \quad (3.4.3)$$

$$\text{TM mode: } k_c = n_f^2 / n_0^2, k_s = n_f^2 / n_s^2 \quad (3.4.4)$$

ここで、 $n_f$ 、 $n_s$  はポリマー及び基板の屈折率である。 $n_f$  と  $d$  を求めるためには、少なくとも 2 本のモードが必要である。

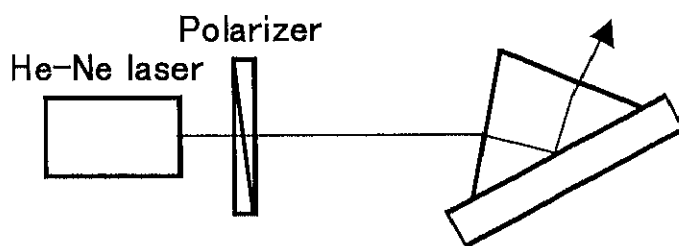


図 3.4.1 m-line 用光学系

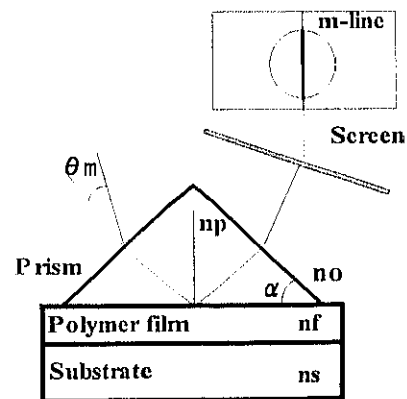


図 3.4.2 測定用サンプル構造

#### 3.4.2 測定結果

DR1/PMMA、Poly-Orange Tom の膜厚及び屈折率を測定した。薄膜の作製条件、膜厚及び屈折率の測定結果は表 3.4.1 に示す通りである。ポーリング前の DR1/PMMA(10wt%)、Poly-Orange Tom(60wt%)の屈折率は 1.549、1.698 であった。また、ポーリングにより異方性が生じ、TE、TM モード間の屈折率差は DR1/PMMA で 0.042、Poly-Orange Tom で 0.076 であった。

試料	DR1/PMMA		Poly-Orange Tom	
測定	ポーリング前	ポーリング後	ポーリング前	ポーリング後
膜厚( $\mu\text{m}$ )	1.11		0.55	
屈折率	TE mode	1.549	1.698	1.669
	TM mode		1.567	1.735

表 3.4.1 DR1/PMMA、Poly-Orange Tom の屈折率

### 3.5 光ポーリングと電気光学定数の評価

今までコロナポーリングによる電場配向ポリマーの作製とその評価について述べてきたが、レーザーを用いてもポーリングを行うことができる[6]。この方法はレーザー光を当てた部分のみがポーリングされるので、コロナポーリングやコンタクトポーリングのような一般的なポーリングの他に、任意の形のポーリングが可能である。例えば、グレーティングなどのマスクを用いて行えば、簡単に周期ポーリング構造を作製できる。その原理は、ポリマー中に分散又は側差に導入された色素分子が、レーザー光の照射によりトランス-シス-トランスの光異性を起こすことを利用している。通常、室温で直流電場をサンプルに印加しても色素分子はポリマーによって固定されており、ほとんど回転することができない。そこに吸収のある波長のレーザー光を照射することで、偏光方向に沿った色素分子が熱励起されトランス型からシス型になり、この際回転が起こる。またシス型は熱的にトランス型に戻り、その際色素の最終的な向きははじめと違う方向(偏光に対して垂直な方向)に向けられる。この効果を利用し、サンプルに直流電場を印加することによって、シスからトランスに戻る分子の方向を電場方向に揃えることができる。

ポーリング過程の様子を調べるため、図 3.5.1 の光学系を用いた。この光学系はエリプソメトリー法を利用した EO 定数測定光学系であり、サンプルに直線偏光の Ar<sup>+</sup>レーザーを垂直に入射した時の EO 信号の変化を観測するものである。この際、交流信号にポーリング用の直流電圧を重畳し、バビネーソレイユ補償器の角度をサンプルの初期位相を補正した後、最大変調が観測できるように  $\lambda/4$  回転した位置に固定した。

測定サンプルは、厚さ約  $3\mu\text{m}$  の分散型の DR1/PMMA(10wt%)、側鎖型の Poly-Orange Tom(18wt%)を ITO 付ガラス基板にスピンコートし、それに Al を蒸着したものをを用いた。

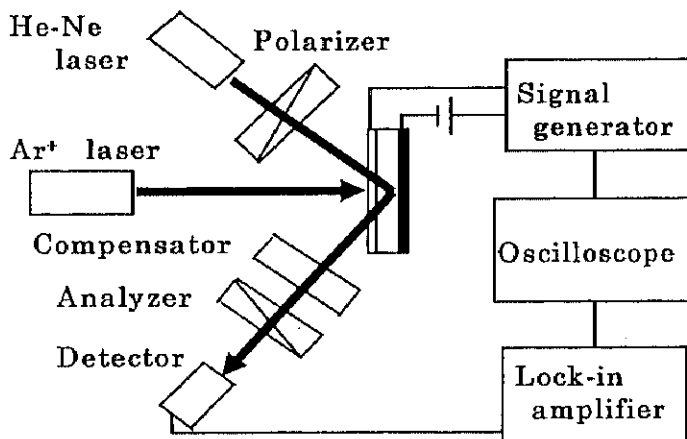


図 3.5.1 EO 信号測定用光学系

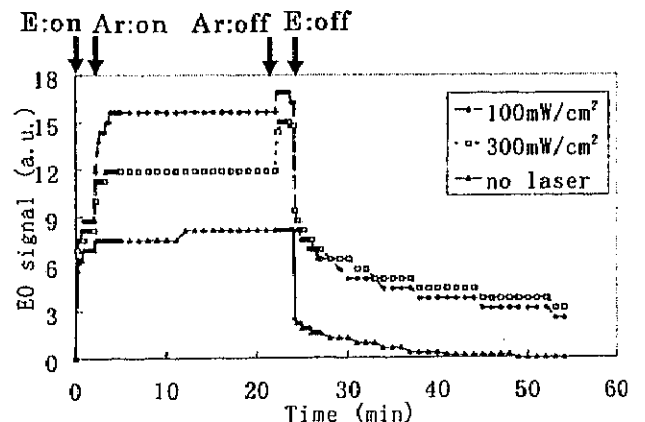


図 3.5.2 DR1/PMMA の EO 信号の経時変化



図 3.5.2 に、DR1/PMMA の EO 信号の経時変化を示す。測定条件として、電場印加後に波長 488nm の Ar<sup>+</sup>レーザーを 20 分間照射した。サンプルへの直流電圧 60V でバイアスした 15Vp-p、1kHz の交流電圧を印加した。図 3.5.2 より、電場及び Ar<sup>+</sup>レーザーの照射時には大きな EO 信号が観測されるが、電場をきることによって急激に EO 信号が減少することが分かる。しかし、完全には零にならず何らかの値で落ち着くことが分かる。これは、電場方向に向けられていた色素分子がランダムな方向を向いてしまうためであると考えられる。また、電場のみでも EO 信号が観測されるが、これは色素分子がある動ける範囲内で電場方向を向くことで得られる信号であり、レーザー照射時より小さく、電場がなくなると完全に消える。また、レーザー照射をやめることにより EO 信号が多少大きくなるが、これはシス型に異性化していた色素がトランス型に戻る時に電界方向に分極が揃えられるためだと考えられる。

電場オフから 30 分後の EO 定数は、表 3.5.1 のようになった。

試料	DR1/PMMA	Poly-Orange Tom
ポーリング電圧(V)	60	60
照射強度・時間	100mW/cm <sup>2</sup> 、20 分	100mW/cm <sup>2</sup> 、5 分
EO 定数(pm/V)	3.9	18.8

表 3.5.1 光ポーリングによる EO 定数

図 3.5.3 に DR1/PMMA、Poly-Orange Tom の EO 定数の経時変化を示す。これらから、光ポーリングでは配向緩和がかなり速いことが分かる。この原因としては、ポリマーの温度を T<sub>g</sub> 以上に上げないため、配向された分子がポリマーによって固定されないため、すぐにランダムな方向を向いてしまうためであると考えられる。実際に報告されている例では、ポリマーを T<sub>g</sub> 以上に上げてポーリングを行った場合と比べて 20 倍配向緩和が速いことが報告されている。

光ポーリングの特徴は、サンプルを T<sub>g</sub> 以上に暖める必要がない、つまり室温でポーリングできること及びマスク又は干渉パターンを使って周期構造(ポーリングした領域とポーリングしていない領域の連続構造)を作製できることが上げられる。これは、光異性化を使用したグレーティング作製同様、EO グレーティングの作製に応用できる技術である。また、今回波長 488nm の Ar<sup>+</sup>レーザー光を使用したのが、この利点はポーリング及び配向緩和過程の繰り返し性にある。実際に、あるパターンを書込み、消去、違ったパターンを書込むといった繰り返し使用が可能である。

紫外線を照射しても同様なことが行えるが、この場合色素分子はもはやトランス型には戻らず全く別の構造に変えられる。つまり、全体的な EO 信号としては Ar<sup>+</sup>レーザー光を用いた場合に比べて小さくなり、繰り返し性もなくなってしまう。また、照射強度はずっと大きい強度を必要とする。

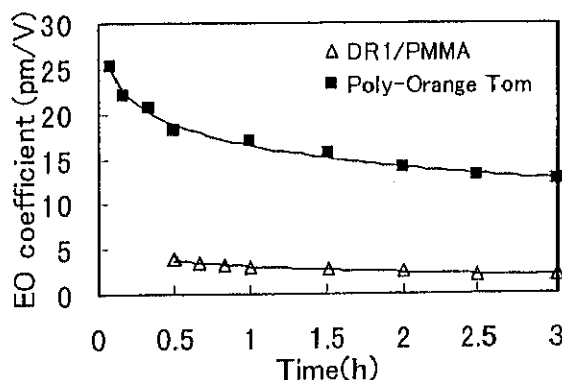


図 3.5.3 光ポーリングサンプルの EO 定数の経時変化

### 3.6 まとめ

第3章ではアゾベンゼン高分子薄膜を用いた電場配向ポリマーの作製手順及び材料性能の評価法について述べた。

アゾベンゼン高分子薄膜として、これまで用いられていた分散型と性能の向上を図った側鎖型の2種類のポリマーを用いた。材料の性能評価には、エリプソメタリー法によるEO定数測定法を用いた。側鎖型の電場配向ポリマーであるPoly-Orange TomのEO定数( $r_{33}$ )は26.4pm/Vであり、分散型のDR1/PMMAの $r_{33}=8\text{pm/V}$ に比べて数倍程度高い値を示すことが確認できた。この値は、無機EO材料であるLiNbO<sub>3</sub>のEO定数(32pm/V)に近い値を持つことが分かった。さらに、興味深い現象として、DR19では測定位置で大きなEO定数の違いが測定された( $r_{90}=143\text{pm/V}$ 、 $r_{270}=1\text{pm/V}$ 、 $r_{\text{ave}}=72.4\text{pm/V}$ )。これは、吸収効果によるものであるが、この効果を利用すれば見かけ上のEO定数を大きくすることができる。このことから、電場配向ポリマーを用いた変調法として次の方法が考えられる。1)吸収のない波長領域でEO効果のみを使用する。2)吸収波長領域でEO定数+吸収効果を利用する。ただし、吸収効果を利用する際は、光異性化による配向緩和に注意する必要がある、使用波長又はレーザー強度の選択が重要となると考えられる。また、EO定数の経時安定性の測定により、最初の数時間は急激な減少を示すがそれ以後は長時間安定であることが確認できた。

さらに、通常のポーリング法では薄膜をT<sub>g</sub>以上に暖めることで、分子を動きやすくし配向を行っているが、デバイス構造によっては熱印加ポーリングが困難な場合がある。これに変わる方法として、レーザー光を用いるポーリング法を行った。この作製メカニズムは吸収波長のレーザー光によるトランス-シスの光異性化と再配向によるものであり、室温ポーリングが行うことが可能である。

最後に、今回のEO定数測定により側鎖型の電場配向ポリマーでは分散型のポリマーに比べて大きな値を持つことが確認できたため、これを用いればEOデバイスの性能向上が可能であることが分かった。

### 3章 参考文献

- [1] C. A. Eldering, A. Knoesen and S. T. Kowel, "Use of Fabry-Perot devices for the characterization of polymeric electro-optic films", *J. Appl. Phys.* **69**, 3676-3686 (1991).
- [2] H. R. Cho, M. J. Shin, S.H.Han and J. W. Wu, "Mach-Zehnder interferometer measurement of the Pockels effect in a poled polymer film with a coplanar electrode structure", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3788-3790 (1996).
- [3] C. C. Teng and H. T. Man, "Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers", *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1734-1736 (1990).
- [4] Y. Levy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P. A. Chollet, G. Gadret and F. Kajzer, "Reflection method for electro-optical coefficient determination in stratified thin film structures", *Nonlinear Opt.* **4**, 1-19 (1993).
- [5] E. Nitani and S. Miyana, "Measurements of dispersion properties of refractive indices and absorption coefficients in organic-dye-doped thin films by a prism-coupling method", *Opt. Eng.* **35**, 900-903 (1996).
- [6] P. M. Blanchard and G. R. Mitchell, "A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye-doped polymer films for second order nonlinear optical applications", *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2038-2040 (1993).