

De nouveaux polymères photoréfractifs

Bernard Kippelen * chargé de recherche (CNRS), assistant research scientist

Découvert dans des cristaux inorganiques il y a une trentaine d'années, et considéré à ses débuts comme une nuisance, l'effet photoréfractif a rapidement été reconnu comme un moyen extrêmement sensible et efficace pour enregistrer et restituer optiquement des pages entières d'information. Limités principalement à des cristaux inorganiques dont la croissance est difficile et coûteuse, les matériaux photoréfractifs n'ont pas connu à ce jour l'essor technologique attendu. Une nouvelle brèche vient de s'ouvrir dans ce domaine avec la découverte récente de polymères photoréfractifs dont les performances et les facilités de mise en forme surpassent celles des meilleurs matériaux photoréfractifs existants.

Les systèmes de communication devenant de plus en plus performants, les quantités d'informations à stocker, à traiter, et à restituer ne cessent de croître. Une seule image contient des milliers, voire des millions de bits d'information et les futurs systèmes doivent être capables de manipuler des milliers d'images. Des techniques optoélectro-

niques, comme l'enregistrement holographique, s'avèrent très prometteuses pour répondre à cette demande exigeante. En effet, la projection d'une image par une lentille dans un matériau enregistreur permet d'enregistrer des millions de bits simultanément en une fraction de seconde. Ce parallélisme massif constitue un atout majeur pour les techniques holographiques. Chaque image est enregistrée sous la forme d'un hologramme. Chaque hologramme est inscrit en superposant un faisceau laser contenant l'information avec un faisceau laser de référence dans un milieu enregistreur photosensible. En changeant l'angle ou la phase du faisceau de référence on peut superposer plusieurs hologrammes sur une même page. Chaque image peut être relue instantanément à l'aide d'un faisceau laser et restituée par une caméra CCD (Charged Coupled Devices). Cette technique holographique permet d'atteindre, en théorie, des densités d'enregistrement de l'ordre du térabits/cm² (10¹²), soit une densité cent mille fois supérieure à celle d'un disque compact (CD-Rom).

Quoique suggéré dès 1948 par l'Anglais Dennis Gabor (prix Nobel de physique en 1971), l'enregistrement holographique a connu ses vrais débuts avec l'invention du laser dans les années soixante. Quelques années plus tard, la découverte accidentelle de l'effet photoréfractif dans des cristaux non-linéaires destinés à doubler la fréquence d'un faisceau laser, a suscité beaucoup d'espoir. Les matériaux dits photoréfractifs sont à la fois photoconducteurs et électro-optiques. Lorsqu'ils sont éclairés par deux faisceaux laser qui produisent une figure d'interférence (distribution péri-



Photo 1 - Exemple d'application des polymères photoréfractifs : l'enregistrement holographique. Restitution de l'image d'une pièce de 1 cent US enregistrée sous la forme d'un hologramme 3D dans le polymère photoréfractif. L'enregistrement et la lecture de l'hologramme sont réalisés avec une diode laser (9 mW) émettant à 675 nm (couleur rouge).

dique de zones éclairées et sombres), des charges (positives ou négatives) photogénérées dans les zones éclairées de la figure d'interférence migrent par diffusion, ou sous l'influence d'un champ électrique, vers les zones sombres de la figure d'interférence où elles sont piégées, laissant derrière elles des ions de charge opposée. Cette séparation de charge donne lieu à l'établissement d'un champ électrique interne qui modifie localement l'indice de réfraction du matériau électro-optique. Par définition, un matériau électro-optique possède un indice de réfraction qui peut être modifié par un champ électrique. Pour présenter des propriétés électro-optiques, le matériau ne doit pas posséder de centre d'inversion. Les matériaux photoréfractifs constituent donc des support de choix pour l'enregistrement hologra-

* University of Arizona, Optical Sciences Center, Tucson AZ 85721, États-Unis.
Tél. : +1 (602) 621.4341.
Fax : +1 (602) 621.96.10.

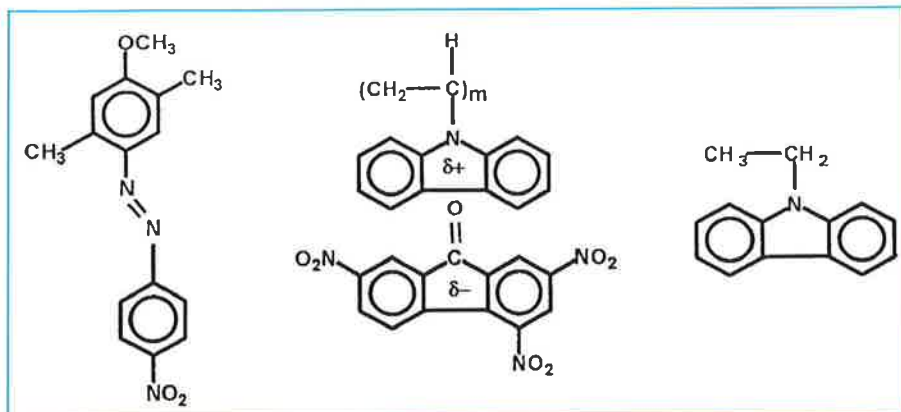


Figure 1 - Structure des constituants du composite polymérique photoréfractif développé récemment par l'équipe franco-américaine à l'université d'Arizona.

phique, les hologrammes étant codés sous forme de variations périodiques d'indice de réfraction. Avec ce type de codage, l'hologramme peut être relu en diffractant un faisceau laser de lecture sur le matériau qui agit comme un réseau de diffraction, avec des efficacités très élevées. De plus, l'hologramme peut être effacé en éclairant le matériau avec une source lumineuse uniforme.

L'effort de recherche consenti ces trente dernières années et les progrès considérables accomplis dans le domaine des cristaux photoréfractifs, notamment en France au LCR de Thomson-CSF, au Cnet Lannion et dans divers laboratoires du CNRS (IOTA à Orsay, LCS à Talence, IPCMS à Strasbourg, etc.), ont permis de fabriquer et d'expérimenter des dispositifs démonstrateurs dans des domaines aussi variés que l'enregistrement holographique, la corrélation optique et la conjugaison de phase. Néanmoins, les performances limitées, les difficultés liées au contrôle de la croissance, le coût élevé, ainsi que les difficultés de mise en forme des cristaux inorganiques n'ont pas permis à ce jour, l'essor technologique attendu.

Plus récemment, une nouvelle voie dans le domaine des matériaux photoréfractifs a été ouverte en 1991 par une équipe d'IBM à Almaden (San Jose, Californie) qui, pour la première fois, a développé un polymère photoréfractif (*Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, p. 1846). Ce matériau de démonstration possédait des efficacités très inférieures à celles des cristaux photoréfractifs mais présentait l'énorme avantage d'être un matériau plastique, économique, facilement manipulable et peu fragile. L'effort de recherche entrepris par des équipes de recherche américaines les quatre

dernières années afin d'améliorer les performances de ces matériaux vient de se concrétiser par la mise au point d'un polymère (figure 1) par une équipe américano-française animée par N. Peyghambarian à l'université d'Arizona, en collaboration avec Bernard Kippelen, chercheur CNRS de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (unité mixte CNRS-ULP-EHICS). K. Meerholz et ses collaborateurs (*Nature*, **1994**, 371, p. 497-500) viennent de mettre au point un polymère photoréfractif qui possède des performances supérieures à celles des cristaux existants et simultanément tous les avantages de fabrication des matériaux plastiques. Le matériau, qui est constitué d'un alliage de polymères est basé sur le photoconducteur poly(N-vinylcarbazole) (PVK). La photosensibilité dans la partie visible du spectre (675 nm) est obtenue en ajoutant 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) qui forme un transfert de charge avec PVK. Ce mélange photoconducteur, utilisé un temps dans d'anciens photocopieurs, est dopé avec le colorant azo 2,5-diméthyl-4(p-nitrophénylazo)anisole (DMNPAA), un colorant de couleur rouge dont la structure est très proche des colorants développés pour l'industrie textile entre les deux guerres. Ce type de colorant est constitué d'un groupe électrodonneur et un groupe électroaccepteur reliés par une chaîne conjuguée. Il possède un nuage électronique asymétrique fortement polarisable qui lui confère à l'échelle microscopique, de fortes propriétés optiques non linéaires. Les molécules de ce type connaissent actuellement un essor important et s'imposent de plus en plus comme les constituants de base des futurs dispositifs opto-électroniques. La

touche finale dans la composition du composite photoréfractif est apportée par N-éthylcarbazole (ECZ) qui joue le rôle de plastifiant et abaisse la température de transition vitreuse du composite sous la température ambiante. Le polymère est placé entre deux électrodes transparentes. Le champ électrique appliqué entre ces deux électrodes a un rôle triple : il oriente les molécules de colorants (qui possèdent un moment dipolaire permanent) afin d'induire les propriétés électro-optiques, il facilite la photogénération de porteurs et, enfin, il favorise le transport des porteurs dans le matériau. Les performances exceptionnelles de ces matériaux (des efficacités de diffraction proche de 100 % dans un film de 100 μm d'épaisseur et des coefficients de gain optiques quatre fois supérieurs à ceux des meilleurs cristaux photoréfractifs) constituent un étape importante dans le développement de nouveaux matériaux organiques pour l'enregistrement holographique. Ces performances, quoique fort prometteuses, peuvent être considérées comme préliminaires et des progrès importants sont attendus. Ces polymères photoréfractifs ne présentent pas encore des propriétés optimales pour l'enregistrement holographique car leur temps de réponse est encore relativement lent (0,5 s), et les temps de stockage de l'information ne sont que de quelques heures. Néanmoins, aux vues de la riche flexibilité structurale qu'offre la chimie moléculaire, et des nouvelles propriétés physiques que présentent ces nouveaux matériaux par rapport à leurs analogues cristallins inorganiques, il est certain qu'ils seront amenés à jouer un rôle primordial dans le développement futur de nouvelles technologies de l'information.

Pour en savoir plus

Kippelen B., Meerholz K., Peyghambarian N., An Introduction to Photorefractive Polymers dans *Nonlinear Optics of Organic Molecular and Polymeric Materials*, (H. S. Nalwa Editor), CRC Press, en cours de publication (1995)