УДК 681.7.068, 621.383

**С.Л. Микерин^{1,2}, А.Э. Симанчук^{1,2}, А.В. Якиманский³,
В.В. Шелковников², Н.А. Валишева⁴**

¹ Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения
РАН, Новосибирск, Россия

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛАНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОДУЛЯТОРОВ

В работе представлены результаты исследования электрооптических свойств ряда синтезированных полимерных материалов, подходящих для создания полимерных планарных модуляторов. Описаны технологические подходы создания полимерных планарных волноводных структур. Продемонстрированы модулирующие свойства созданных лабораторных образцов планарных модуляторов с использованием хромофорсодержащих полимеров.

Ключевые слова: электрооптические хромофорсодержащие полимеры, радиофотоника, электрооптический модулятор.

**S.L. Mikerin^{1,2}, A.E. Simanchuk^{1,2}, A.V. Yakimansky³,
V.V. Shelkovnikov², N.A. Valisheva⁴**

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy
of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

² Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy
of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

³ Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russian Federation

⁴ Rzhzanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch, Russian Academy
of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

DEVELOPMENT OF ADVANCED ORGANIC MATERIALS TO ELABORATE PLANAR POLYMER MODULATORS

The paper presents the results of the study of electro-optical properties of a number of synthesized organic polymer materials suitable for the fabrication of polymer planar modulators. Technological

approaches to the elaboration of a polymer planar waveguide structures are described. The modulating properties of the elaborated laboratory samples of planar modulators using chromophore-containing polymers are demonstrated.

Keywords: electro-optical chromophore-doped polymers, microwave photonics, electro-optical modulator.

Рост объемов передаваемой по оптоволоконным линиям связи информации требует создания принципиально новой компонентной базы фотоники на основе перспективных материалов, которые обеспечат требуемую высокую скорость и эффективность, а также будут пригодны для эксплуатации в реальных условиях. Высокоскоростные и чувствительные электрооптические (ЭО) модуляторы несущего излучения относят к ключевым устройствам фотоники. Среди наиболее перспективных сред для ЭО модуляторов находятся хромофорсодержащие полимеры, упорядоченные на стадии изготовления. Такие среды демонстрируют квадратичную оптическую нелинейность на один-два порядка выше, чем неорганические кристаллические среды, что позволяет существенно снизить рабочее напряжение модуляторов [1, 2]. Кроме того, частотная дисперсия показателя преломления полимерных структур намного меньше, чем у кристаллических аналогов, что дает возможность легче согласовать оптическую и СВЧ-волны при широкой рабочей полосе частот. Дополнительным преимуществом таких сред является их композитность, позволяющая осуществлять направленный поиск компонентов с целью получить необходимые свойства. Нелинейно-оптический компонент в таких материалах представляет собой хромофор – органический комплекс с большой резонансной гиперполяризуемостью [1]. Полимерная матрица играет роль фиксирующего остова и определяет предельную концентрацию хромофора, адгезию к сопрягаемым поверхностям, предельную напряженность электрического поля при упорядочении, основные оптические свойства и, что очень важно, термическую стабильность результирующей композиции. Использование термо- и термостойких полимеров открывает новые возможности для ЭО материалов с высокой температурной и временной устойчивостью нелинейного отклика. Синтез оригинальных хромофоров в первую очередь решает проблему доступности полимерных ЭО материалов для широкого применения.

Синтезированные оригинальные полиимиды как термо- и термостойкая полимерная матрица с ковалентно присоединенными коммерчески доступными хромофорами типа Disperse Red для применения

в планарных модуляторах исследовались нами ранее [3, 4]. В настоящей работе представлены результаты исследования электрооптических свойств полимерных композиций на основе ряда оригинальных синтезированных хромофоров и коммерчески доступных полимеров в системе «гость–хозяин», а также модулирующих свойств лабораторных образцов планарных модуляторов, созданных на их основе.

Синтез хромофоров полиимида. Приготовление полимерных композиций и тонкопленочных электрооптических слоев

Для разработки хромофоров исследовались подходы к синтезу на основе несимметричных стироловых тиофлавилиевых красителей [5], а также донорных блоков на основе полифтортриарилпиразолинов [6]. Синтезированные хромофору с вариациями структуры с целью смещения максимума поглощения в длинноволновую область спектра отбирались на предварительных этапах исследования физико-химических, в том числе пленкообразующих, свойств полимерных композиций на их основе. В результате для исследования были взяты 3 красителя первой группы с модификациями для повышения растворимости органического красителя в полимере и вариант из второй группы с пиперидином в качестве заместителя (рис. 1).

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых хромофоров: H28-83-1 (*a*); H28-100-1K (*б*); H28-105-1K (*в*); 5-PIP-NET (*г*)

Для формирования полимерной композиции с системой «гость–хозяин» полученные хромофоры смешивались с растворами аморфного поликарбоната (APC, AldrichChemistry) или полистирол-со-метил-метакрилата (PSMMA, AldrichChemistry) в циклогексаноне в массовой доле к полимеру 5–15 вес. %.

Один из ряда оригинальных полиимидов с высокой температурой стеклования (180 °C), исследованных нами ранее [8–10], был синтезирован на основе 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-(фенилен-1,3-диокси)дифталевого ангидрида с ковалентным присоединением коммерчески доступного хромофора DR13 в условиях реакции Мицунобу, как описано в работе [11]. Содержание хромофорных групп в полиимидных цепях составляло приблизительно 50 мол. %.

Тонкие пленки толщиной ~1 мкм на подложках различного типа получались методом центрифугирования (около 600 об/мин) из растворов полимерных композиций. Остатки растворителя удалялись в процессе сушки при пониженном давлении ($\sim 10^{-3}$ атм) и температуре 60–90 °C в течение суток. Далее для получения устойчивой нецентросимметричной ориентации среды полимерные пленки подвергались процедуре наведения поляризации (полинга). Подложка с пленкой нагревалась до температуры, близкой к температуре стеклования полимерной композиции (90–180 °C), и вносилась во внешнее постоянное электрическое поле. После выдержки в таких условиях в течение 20 мин нагрев отключался и образцы остывали при сохранении внешнего поля. Внешнее электрическое поле создавалось в зависимости от метода исследования образца либо в поле коронного разряда при типичном напряжении 6–10 кВ и разрядном промежутке порядка нескольких сантиметров [8–10], либо прямым контактным образом с характерной величиной напряженности в диапазоне 50–100 В/мкм [3, 4].

Исследование электрооптических свойств

Отбор синтезируемых органических материалов и исследование их квадратичной оптической нелинейности были построены на целесообразном сочетании сложности метода исследования и подготовки образцов и детальности характеристики. Так, отбор по факту наличия или отсутствия генерации в образцах полингированных пленок второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1,064 мкм позволял использовать стеклянные подложки (покровные стекла для микроско-

пии) и невысокие требования на однородность образца полимерной пленки. Измерение уровня эффекта генерации второй гармоники при нагреве образцов пленок показало, что нелинейно-оптический отклик исследованных композиций на основе APC сохраняется при температурах до 100 °С при недлительном нагреве. Тепловая стабильность отклика образцов на основе PSMMA заметно ниже.

Для прямых измерений электрооптического отклика на различных длинах волн использовался метод Teng-Man [12]. Суть метода состоит в измерении изменений поляризации лазерного излучения, прошедшего сквозь слой пленки при приложении к ней управляющего напряжения. Этот метод требует создания планарной структуры на толстой стеклянной подложке, состоящей из прозрачного электропроводящего электрода, образца полингированной пленки и зеркального электрода, от которого отражается пробное излучение, проходящее пленку дважды. В отличие от теста на генерацию второй гармоники здесь требуется создавать полимерную пленку более однородной толщины без дефектов, приводящих к замыканию зеркального электрода с прозрачным. Пример подложки с образцом пленки и сегментированным зеркальным электродом показан на рис. 2. Последовательное сравнение оптической нелинейности в ближней ИК-области спектра на примере полиимида с ковалентно присоединенным хромофором DR13 показало хорошее согласие в данных, получаемых методами Teng-Мани мейкеровских биений [3]. В таблице приведены результаты измерений ЭО-коэффициента на длине волны 1310 нм наиболее ЭО-активных среди исследованных хромофоров в системе «гость-хозяин» в сравнении с DR13 в полиимиде.

Рис. 2. Типичный вид образцов пленки ЭО полимера, приготовленных для измерений методом Teng-Man: с нанесенными зеркальными электродами (а), с подключенными проводниками для управляющего напряжения (б)

Измеренный электрооптический коэффициент исследованных полимерных материалов

Хромофор / полимер, весовое соотношение	Длина волны основного максимума полосы поглощения, нм	r_{33} , пм/В
H28-100-1K / PSMMA, 15/85	675	$1,5 \pm 0,3$
5-PIP-NET / APC, 5/95	705	$2,1 \pm 0,5$
DR13 / polyimide*, 50/50	510	$4,7 \pm 0,5$

* ковалентное присоединение

Следует отметить, что измеренные ЭО-коэффициенты полимерных систем «гость-хозяин» нельзя напрямую сравнивать с ЭО-коэффициентом хромофорсодержащего полиимида. Помимо физико-химического различия композиций дело также в том, что массовая доля хромофора в композиции системы «гость-хозяин» ограничивается (типично на уровне 20–30 вес. %) эффектами димеризации, кристаллизации, других концентрационных эффектов, снижающих нелинейно-оптическую активность материала. Создание материала с близкими для хромофора условиями подразумевает решение вопроса ковалентной пришивки к полимерным цепям полиимида, что не всегда возможно *apriori* и представляет отдельную задачу. По существу, корректная оценка сводится к вопросу: какой ЭО-коэффициент теоретически может быть достигнут при ковалентном присоединении оригинального хромофора к полимерным цепям полиимида вместо DR13?

Считая, что ЭО-коэффициент пропорционален числу молекул хромофора в 1 см^3 полимерной композиции, найдем отношение ЭО-коэффициентов материалов на основе одного и того же хромофора, но для случаев ковалентного присоединения и системы «гость-хозяин»:

$$\frac{(r_{33})_{\text{PI}}}{(r_{33})_{\text{APC}}} = \frac{N_{\text{xPI}}}{N_{\text{xAPC}}},$$

где N_{xPI} , N_{xAPC} – число молекул хромофора в 1 см^3 в соответствующих случаях. Предполагая, ради оценки, что плотности ρ_{PI} , ρ_{APC} и средние молярные массы полимеров $M_{\omega\text{PI}}$, $M_{\omega\text{APC}}$ при добавлении хромофора существенно не изменяются, и используя ту же молярную долю вхождения при ковалентном присоединении, что и для DR13 (0,5), можно записать:

$$\frac{(r_{33})_{PI}}{(r_{33})_{APC}} = \frac{0,5\rho_{PI}N_A / M_{\omega PI}}{0,05\rho_{APC}N_A / M_{\omega APC}} = 10 \frac{\rho_{PI}}{\rho_{APC}} \frac{M_{\omega APC}}{M_{\omega PI}}.$$

Наконец, используя значения $\rho_{PI} \approx 1,5 \text{ г/см}^3$, $\rho_{APC} = 1,2 \text{ г/см}^3$, $M_{\omega PI} = (300 - 350) \cdot 10^3$, $M_{\omega APC} = 45 \cdot 10^3$, получим оценку снизу повышения ЭО-коэффициента при ковалентном присоединении:

$$\frac{(r_{33})_{PI}}{(r_{33})_{APC}} \geq 10 \frac{1,5}{1,2} \frac{45}{350} = 1,6.$$

Таким образом, при повышении концентрации синтезированного хромофора 5-PI-PI-PI-PI за счет ковалентного присоединения к полиимиду следует ожидать увеличения ЭО-коэффициента приблизительно вдвое, т.е. $\approx 4,2 \text{ пм/В}$, что делает его сравнимым по ЭО-активности с коммерчески доступным DR13.

Создание и изучение волноводных модуляторов

Тот факт, что электрические свойства материалов окружения слоя ЭО-полимера в конкретном фотонном устройстве оказывают заметное влияние на формирование ЭО-коэффициента полимера в процессе полинга, делает необходимым этап создания лабораторного образца устройства для изучения результирующих ЭО-свойств (*in-device*).

Основой для полностью полимерной волноводной структуры был выбран УФ-отверждаемый полимер (стандартный фоторезист SU-8). Он наносился на кремниевую подложку толщиной 250 мкм с общим электродом (Au/Cr) в два слоя: базовый (толщина 2 мкм) и структурированный (1 мкм), обрабатываемый с помощью маски. В целом эти слои составляли нижнюю обкладку оптической волноводной структуры, в которой был сформирован массив разных вариантов волноводных каналов фазовых модуляторов. Все полимерные слои наносились методом центрифугирования (*spin-coating*). Маска была спроектирована таким образом, чтобы создать на одной подложке массив фазовых модуляторов с различной шириной каналов. Требуемые для выполнения условия одномодового режима распространения излучения внутри структуры ширины каналов оценивались с учетом показателей преломления слоев по методу, описанному в [13, 14]. Поверх нижней об-

кладки со сформированной структурой (рис. 3, *а*) центрифугированием наносился слой ЭО-полимера, который заполнял каналы, образуя световедущую сердцевину толщиной 1,5–2 мкм. Верхняя обкладка оптической волноводной структуры (5 мкм) изготавливалась из коммерческого УФ-отверждаемого полимера NOA 61. На рис. 3, *б* схематично показано поперечное сечение формируемого в результате оптического волновода.

Рис. 3. Волноводные структуры: электронное изображение каналов в нижней обкладке (вид с торца) (*а*); схематическое изображение поперечного сечения оптической волноводной структуры: заштрихованная область соответствует слою ЭО-полимера – сердцевине оптического волновода (*б*)

Качество созданных структур оценивалось с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. После отбраковки каналов на подложке над активными участками волноводов формировались управляющие электроды (Au/Ti). Далее торцы структуры скалывались, кремниевая подложка закреплялась на жесткой стеклянной основе, к нанесенным электродам присоединялись проводники и фиксировались электропроводным клеем. Полинг полимерного материала в полученных волноводных структурах осуществлялся через общий и управляющий электроды с приложением напряжения из расчета 75 В на каждый микрон полной толщины структуры между электродами. На рис. 4, *а* показан вид лабораторного образца массива фазовых полимерных модуляторов на основе 5-PIP-NET / APC с концентрацией 5 вес. %.

Рис. 4. Полимерные модуляторы на основе 5-PIP-NET / APC: вид лабораторного образца массива фазовых модуляторов; длина ЭО активной части модулятора 8,5 мм; стрелками показаны вход и выход для излучения одного из модуляторов (а); осциллограмма интенсивности модулированного несущего излучения при достижении полуволнового напряжения на фоне управляющего сигнала треугольной формы (б)

Модулирующие свойства фазовых модуляторов изучались при частоте управляющего напряжения ~ 1 кГц. Излучение одночастотного лазера (длина волны 1,3 мкм) заводилось через торец волноводной структуры на сколотой подложке с помощью волокна с сохранением поляризации и терминальной линзой, дающей перетяжку диаметром 2,5 мкм. В фазовом модуляторе, работающем по принципу модуляции поляризации, возбуждались ТЕ и ТМ-моды, для чего плоскость линейной поляризации входного излучения ориентировалась под углом 45° к планарной структуре. Интенсивность выходного излучения и ее изменение регистрировались фотодатчиком через микрообъектив с $NA = 0,2$ и поляризатор.

Общие потери излучения на ввод-вывод и распространение в созданных модуляторах не превысили 19 дБ, что в основном соответствуют типичным потерям при сопряжении волновода с характерными поперечными размерами ~ 1 мкм с оптическим волокном через скол торца структуры. Фазовые модуляторы в созданном массиве на основе хромофора 5-PIP-NET / APC при концентрации 5 вес. % демонстрировали полуволновое напряжение (V_π) в диапазоне от 102 до 107 В. Минимальное значение параметра $V_\pi L = 86,7$ см·В при длине активной части $L = 8,5$ мм. Наблюдение распределений выходного излучения

в поперечном сечении на выходе волновода показало, что в данном лабораторном образце при толщине ЭО-слоя в канале $\approx 2,4$ мкм одномодовый режим распространения излучения с длиной волны 1,3 мкм нарушается при ширине канала, начиная с величины ≈ 3 мкм, что хорошо соответствует теоретическим оценкам.

Учитывая приведенную выше оценку ЭО-коэффициента при ковалентной пришивке хромофора 5-PIP-NET / APC к полиимиду, можно ожидать в этом случае снижения параметра $V_{\pi}L$ до ≈ 45 см·В.

Заключение

Синтезированы оригинальные пиразолиновые хромофоры с поглощением в ближнем ИК-диапазоне спектра, демонстрирующие электрооптическую активность на длине волны 1,3 мкм на уровне коммерчески доступного DR13. Разработаны технологические подходы, подобраны материалы для создания полностью полимерных планарных модуляторов на их основе. Впервые в России на основе отечественных синтезированных материалов созданы компактные волноводные фазовые модуляторы, демонстрирующие параметр $V_{\pi}L$ лучше 87 см·В и низкие оптические потери. Ожидается, что решение вопроса ковалентного присоединения оригинального хромофора к полиимидным матрицам снизит параметр $V_{\pi}L$ почти вдвое.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 16-13-10156) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и оптика» (<http://ckp-rf.ru/ckp/3046/>).

Список литературы

1. From molecules to opto-chips: organic electro-optic materials / L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. Jen // J. Mater. Chem. – 1999. – Vol. 9. – P. 1905–1920.
2. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. Electric Field Poled Organic Electro-optic Materials: State of the Art and Future Prospects // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – P. 25–55.
3. Planar phase electro-optical modulator based on chromophore-doped polyimides / S.N. Atutov, S.L. Mikerin, A.I. Plekhanov, A.E. Simanchuk, V.A. Sorokin, A.V. Yakimansky, N.N. Smirnov, N.A. Valisheva //

Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2018. – Vol. 54, No. 1. – P. 39–45. DOI: 10.3103/S8756699018010077

4. Компактный амплитудный электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов / С.Л. Микерин, А.И. Плеханов, А.Э. Симанчук, А.В. Якиманский, А.А. Мартыненко, Н.А. Валишева // *Автометрия*. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 78-83. DOI: 10.15372/AUT20180410

5. Synthesis of unsymmetrical thioflavylium dyes from julolidine derivatives and polyfluorinatedtriphenyldihydropyrazoles / I.Y. Kargapolova, N.A. Orlova, V.V. Shelkovnikov, K.D. Erin // *Russ. J. Org. Chem.* – 2016. – Vol. 52, iss. 1. – P. 37–41. DOI: 10.1134/S1070428016010073

6. Soboleva E.A., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V. Synthesis of 1-[4-(1,3-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]piperidin-4-ols and their acrylates // *Russ. J. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 53, iss. 3. – P. 398–406. DOI: 10.1134/S1070428017030149

7. Полифтортриарил-пиразолины как доноры в синтезе потенциальных электрооптически активных хромофоров / К.Д. Ерин, И.Ю. Каргаполова, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников // *Фаворский-2017: сб. тез. докл. междунар. юбил. конгр.* – Иркутск: Изд-во Иркутск. ин-та химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 2017. – С. 128.

8. Dispersion of quadratic nonlinearity of polarized films of chromophore-containing polyimides in the range of resonance absorption / A.V. Yakimansky, G.I. Nosova, N.A. Solovskaya, N.N. Smirnov, A.I. Plekhanov, A.E. Simanchuk, A.I. Gorkovenko // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 510, No. 4–6. – P. 237–241.

9. Nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimides with covalently attached dyes / A.I. Gorkovenko, A.I. Plekhanov, A.E. Simanchuk, A.V. Yakimanskii, N.N. Smirnov, N.A. Solovskaya, G.I. Nosova // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. – 2014. – Vol. 50, No. 1. – P. 96–101. DOI: 10.3103/S8756699014010129

10. Temperature dependence and the dispersion of nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimide thin films / A.I. Gorkovenko, A.I. Plekhanov, A.E. Simanchuk, A.V. Yakimanskiy, G.I. Nosova, N.A. Solovskaya, N.N. Smirnov // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 223104. DOI: 10.1063/1.4904194

11. Synthesis and photophysical properties of soluble polyimides and polyquinazolones containing side-chain chalcones or azo chromophores /

G.I. Nosova, I.G. Abramov, N.A. Solovskaya, N.N. Smirnov [et al.] // Polym. Sci. Ser. B3. – 2011. – Vol. 53, No. 1–2. – P. 73–88.

12. Teng C.C., Man H.T. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 56, No. 18. – P. 1734–1736.

13. Pogossian S.P., Vescan L., Vonsovici A. The Single-Mode Condition for Semiconductor Rib Waveguides with Large Cross Section // J. Lightwave Techn. – 1998. – Vol. 16, No. 10. – P. 1851–1853.

14. Moosburger R., Petermann K. 4×4 Digital Optical Matrix Switch Using Polymeric Oversized Rib Waveguides // IEEE Phot. Techn. Lett. – 1998. – Vol. 10, No. 5. – P. 684–686.

References

1. Dalton L.R., Steier W.H., Robinson B.H., Zhang C., Ren A., Garner S., Chen A., Londergan T., Irwin L., Carlson B., Fifield L., Phelan G., Kincaid C., Amend J., Jen A. From molecules to opto-chips: organic electro-optic materials. *J. Mater. Chem.*, 1999, vol. 9, pp. 1905–1920.

2. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, pp. 25–55.

3. Atutov S.N., Mikerin S.L., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Sorokin V.A., Yakimansky A.V., Smirnov N.N., and Valisheva N.A. Planar phase electro-optical modulator based on chromophore-doped polyimides. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 39–45. DOI: 10.3103/S8756699018010077

4. Mikerin S.L., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Yakimanskiy A.V., Martynenkov A.A., Valisheva N.A. Kompaktnyy amplitudnyy elektroopticheskiy modulyator na osnove khromoforsoderzhashchikh poliimidov [Compact amplitude electro-optical modulator based on chromophore-containing]. *Avtometriya*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 78–83. DOI: 10.15372/AUT20180410

5. Kargapolova I.Y., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V., Erin K.D. Synthesis of unsymmetrical thioflavylium dyes from julolidine derivatives and polyfluorinated triphenyldihydropyrazoles. *Russ. J. Org. Chem.*, 2016, vol. 52, iss. 1, pp. 37–41. DOI: 10.1134/S1070428016010073

6. Soboleva E.A., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V. Synthesis of 1-[4-(1,3-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]

piperidin-4-ols and their acrylates. *Russ. J. Org. Chem.*, 2017, vol. 53, iss. 3, pp. 398-406. DOI: 10.1134/S1070428017030149

7. Erin K.D., Kargapolova I.Yu., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V. Polifortriaril-pirazoliny kak donory v sinteze potentsialnykh elektroopticheski aktivnykh khromoforov [Polyfluorotriaryl-pyrazolines as donors in the synthesis of potential electro-optically active chromophores]. *Favorskiy-2017. Sbornik tezisov dokladov mezhdunarodnogo yubileynogo kongressa*. Irkutsk, Irkutskiy institut khimii im. A.E. Favorskogo SO RAN, 2017, p. 128.

8. Yakimansky A.V., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Smirnov N.N., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Gorkovenko A.I. Dispersion of quadratic nonlinearity of polarized films of chromophore-containing polyimides in the range of resonance absorption. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, vol. 510, no. 4-6, pp. 237-241.

9. Gorkovenko A.I., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Yakimanskii A.V., Smirnov N.N., Solovskaya N.A., Nosova G.I. Nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimides with covalently attached dyes. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 96-101. DOI: 10.3103/S8756699014010129

10. Gorkovenko A.I., Plekhanov A.I., Simanchuk A.E., Yakimanskii A.V., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Smirnov N.N. Temperature dependence and the dispersion of nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimide thin films. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 116, pp. 223104. DOI: 10.1063/1.4904194

11. Nosova G.I., Abramov I.G., Solovskaya N.A., Smirnov N.N. et. al. Synthesis and photophysical properties of soluble polyimides and polyquinazolones containing side-chain chalcones or azo chromophores. *Polym. Sci. Ser. B3*, 2011, vol. 53, no. 1-2, pp. 73-88.

12. Teng C.C., Man H.T. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 56, no. 18, pp. 1734-1736.

13. Pogossian S. P., Vescan L., Vonsovici A. The single-mode condition for semiconductor rib waveguides with large cross section. *J. Light-wave Techn.*, 1998, vol. 16, no. 10, pp. 1851-1853.

14. Moosburger R., Petermann K. 4×4 Digital optical matrix switch using polymeric oversized rib waveguides. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, 1998, vol. 10, no. 5, pp. 684-686.