

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.97: 535.8; 541.147

## ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА БАЗЕ ДИСПЕРСНОГО КРАСНОГО И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТНИКЕ

© 2010 г. Ю. Э. Бурункова, канд. физ.-мат. наук; И. Ю. Денисюк, доктор физ.-мат. наук;  
Н. Н. Арефьева; А. П. Литвин; О. А. Миноженко

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: burunj@list.ru, denisiuk@mail.ifmo.ru

Проведены исследования электрооптических полимеров на основе хромофор дисперсного красного и его производных в матрице полиметилметакрилата и поликарбоната, определены предельные концентрации хромофор. Выявлены оптимальные условия создания анизотропии активного слоя методом поляризации в коронном разряде. Исследована степень ориентации хромофор и временная стабильность наведенной анизотропии методами измерения оптического поглощения и генерации второй гармоники. Используя технологии наноимпринта, изготовлены микрополосковые структуры с шириной полосков 5–50 мкм.

*Ключевые слова:* наноимпринт, фотополимер, хромофоры, электрооптический модулятор.

Коды OCIS: 220.3740, 220.4610.

*Поступила в редакцию 22.03.2010*

### Введение

Прогресс в области создания электрооптических полимерных материалов стимулирует развитие оптоэлектроники, открывает новые возможности для создания таких оптических устройств, как низковольтные переключатели, модуляторы и смесители [1]. Использование полимерных материалов позволяет создавать миниатюрные интегральные оптоэлектронные схемы, широко используемые в системах коммуникации [1, 2]. Полимерные материалы приходят на смену традиционным оптическим материалам, таким как стекло и кристаллы, в связи с их лучшей технологичностью, меньшей стоимостью и возможностью массового выпуска изделий методом штамповки при электрооптических характеристиках существенно лучших, например, по сравнению с такими традиционными материалами, как неорганические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и др.

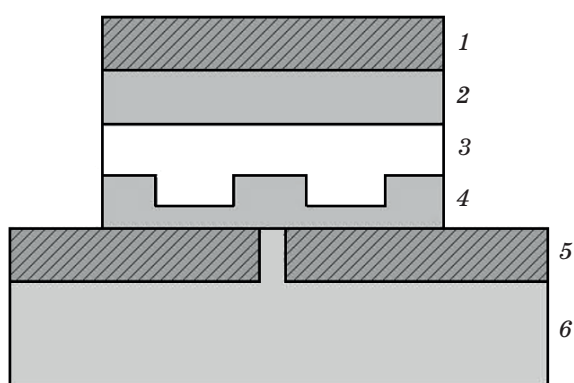
Электрооптические модуляторы предназначены для модуляции света и основаны на электрооптическом эффекте, величина которого достаточно велика у некоторых типов полимерных композиций. Поскольку относительное изменение наведенного показателя преломления в электрооптическом полимере невелико, то для обеспечения работы модулятора при низком управляющем напряжении необходимо обеспечить большую длину взаимодействия электрического управляющего поля с модулируемым светом. Наиболее часто употребляемая схема модулятора – волноводный интерферометр Маха–Цендера, который стал уже классическим для таких устройств [3].

Полимерные модуляторы Маха–Цендера способны работать на значительно более высоких частотах, а их управляющее напряжение существенно меньше, чем у модуляторов на базе неорганических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  [4]. Причиной этого является как большая величина

электрооптического коэффициента полимера (100–300 пм/В) по сравнению, например, с ниобатом лития (10 пм/В), так и меньшая величина диэлектрической проницаемости полимера (5–6) по сравнению с 30 у ниобата лития. Последний параметр исключительно важен для работы на высоких частотах, поскольку позволяет уменьшить паразитную емкость модулятора, что в конечном счете ведет к увеличению его эффективности. В сумме это приводит к существенно меньшим потерям в полимере и возможностью работы на частоте до 1,6 ТГц, в то время как полоса частот ниобата лития ограничивается величиной около 50 ГГц [5].

Один из вариантов структуры модулятора Маха–Цендера в волноводном исполнении на основе органических материалов представлен на рис. 1. Модулятор представляет собой волноводную структуру из последовательно создаваемых органических слоев (волноводного активного слоя и слоев кладинга), нанесенных на подложку, и системы электродов.

Обычно нелинейно-оптические органические материалы представляют собой органические активные молекулы (хромофоры), введенные в пассивную полимерную матрицу. Хромофоры образуют сеть диполей, которые и являются источниками нелинейности. Нецентросимметричные молекулы в объеме вещества могут располагаться случайным образом, либо с определенной симметрией, внося анизотропию в материал. Средняя ориентация молекул, имеющих большой дипольный момент, стремится к взаимной



**Рис. 1.** Структура электрооптического модулятора Маха–Цендера. 1 – верхний электрод (Au); 2 – верхний кладинг (2-Carboxyethyl acrylate/Brominated эпоху acrylate oligomer); 3 – активный слой (poly[methylmethacrylate]/Disperse Red 1); 4 – нижний кладинг (2-Carboxyethyl acrylate/Bis phenol A); 5 – нижний электрод (окись индий–олово); 6 – подложка (стекло).

компенсации диполей, в результате общая нелинейная восприимчивость материала стремится к нулю. Поэтому необходимо обеспечить принудительную ориентацию хромофор в полимере, для чего применяют контактную поляризацию, поляризацию коронным разрядом и иные методы [6]. В результате поляризации хромофор формируется анизотропный материал с высокими нелинейно-оптическими свойствами.

Как правило, применяют один из двух способов введения хромофор в полимер. В одном из них органические молекулы вводят в полимер (хозяин) в качестве добавки (гостя). Это так называемые системы guest-host или doped polymer [7–9]. Предельная концентрация хромофор определяется их растворимостью в полимере и может составлять от 5 и до 30 вес.%. Величина нелинейно-оптического эффекта материала пропорциональна концентрации введенных хромофор. Проблемой является то, что с увеличением концентрации хромофор вероятность их агрегации растет. В случае агрегации уменьшается нелинейно-оптическая (НЛО) восприимчивость материала. В работе [10] подробно рассмотрены причины ограничения максимальной величины НЛО восприимчивости полимерных материалов в зависимости от концентрации хромофор. Показано, что конкуренция между взаимодействиями хромофор-электрическое поле и хромофор-хромофор электростатическое взаимодействие приводит к возникновению концентрационного максимума электрооптического коэффициента. Другой проблемой нелинейно-оптического материала типа guest-host является диффузия и самопроизвольный разворот хромофор, приводящие к временной нестабильности наведенной анизотропии.

Второй способ введения хромофор в полимер отчасти решает проблемы агрегации и диффузии нелинейно-оптических активных молекул. Это синтез полимерных матриц с ковалентно-пришитыми хромофорами (система side-chain или functionalized polymer) [11, 12]. В последнее время для этих целей стали применять новый класс полимеров – дендримеры (hyperbranched polymers) [13].

Целью данной работы было исследование электрооптических полимерных материалов на основе композитов дисперсного красного DR1 и его производных в различных полимерных матрицах с целью формирования волноводного слоя электрооптического (ЭО) модулятора. Была экспериментально проработана технология изготовления микрополосковых структур для

ЭО модулятора с использованием метода soft lithography [14].

### Используемые материалы

В качестве активного слоя мы использовали guest-host композицию, в которой в качестве матрицы использовался ПММА (polymethyl methacrylate, Aldrich 09529EH-467) или поликарбонат Z (Lupilon® Z-200 from Mitsubishi Gas Chemical, CAS # 25134-45-6) с введенными в него нелинейно-оптическими хромофорами – дисперсным красным DR1 (Disperse Red 1, 95%, Aldrich 344206) или его производной – дисперсный красный метакрилат DR-MA (Disperse Red 1 methacrylate, Aldrich 570419). Показатель преломления материала на основе ПММА-DR1 при концентрациях дисперсного красного 8 и 10% составляет 1,538 и 1,548 соответственно. Для композита ПММА-DR1-MA при концентрации хромофора 18% показатель преломления составил 1,527. Молекулярная структура хромофор дисперсного красного представлена на рис. 2.

Для нижнего кладинга использовалась смесь УФ-отверждаемых мономеров состава 2Carb/BisA (70/30), показатель преломления 1,484. Для верхнего кладинга использовалась смесь УФ-отверждаемых мономеров RDX/2Carb (1/10), показатель преломления 1,505.

Обозначения используемых мономеров: [2Carb] 2-carboxyethyl acrylate (Aldrich, № 552348),  $n = 1,457$ ; [RDX] Brominated epoxy acrylate

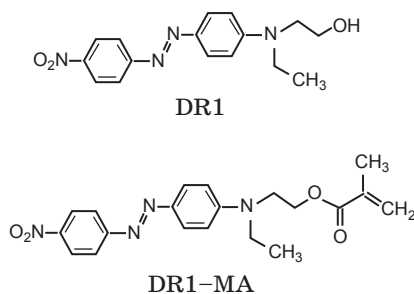


Рис. 2. Молекулярная структура хромофор: слева дисперсный красный DR-1, справа дисперсный красный метакрилат DR1-MA.

oligomer (фирма UCB Radcure Inc RDX 51027),  $n = 1,585$ ; [BisA] Bisphenol A glycerolate (Aldrich, № 41,116-7),  $n = 1,557$ . В качестве инициатора УФ-полимеризации применяли 2,2-Dimethoxy-2 phenylacetophenone (Aldrich 12031KS-121).

### Изготовление образцов

Кварцевые подложки с нанесенной в качестве нижнего электрода окисью индий-олово (ИТО) последовательно обрабатываются водой, изопропиловым спиртом и ацетоном.

Нижний кладинг формировался методом наноимпринта [14] из состава, указанного выше. Шаблон для создания нижнего кладинга изготовлен на лазерном литографе LG 10F15.

Верхний кладинг наносился на образец с помощью центрифуги Spin-Coater KW-4A. Из состава, указанного выше, формировался слой верхнего кладинга толщиной 3,4 мкм при скорости вращения центрифуги 6000 об/мин. Далее проводится УФ-полимеризация в вакууме в течение 20 мин. Вакуум необходим в связи с ингибирующим действием кислорода на процесс полимеризации используемых мономеров.

Раствор композиции активного электрооптического слоя (ПММА-DR1) для получения однородной пленки перед поливом на центрифуге пропускали через фильтр Шотта, прогревали в течение 3–4 часов при температуре 70 °С и диспергировали ультразвуком. Активный слой наносился на центрифуге из раствора ПММА-DR1 в толуоле. В табл. 1 приведены составы, режимы нанесения и толщины полученных слоев.

Для ориентации хромофор в матрице полимера был выбран метод поляризации в коронном разряде вблизи температуры стеклования материала. При наложении электрического поля вблизи температуры стеклования в материале происходит разворот хромофор, который фиксируется быстрым последующим охлаждением слоя до комнатной температуры.

Схема поляризации коронным разрядом представлена на рис. 3. Ток короны равен 50 мкА, время поляризации до 60 мин, температура от 105 до 125 °С.

Таблица 1. Режимы получения пленок ПММА-DR1

Концентрация ПММА в толуоле, %	2	4	7	10
Концентрация DR1 в ПММА, %	10	8	8	8
Скорость вращения центрифуги, об/мин	900	300	700	500
Толщина полученной пленки, мкм	0,13	0,7	0,95	2,4

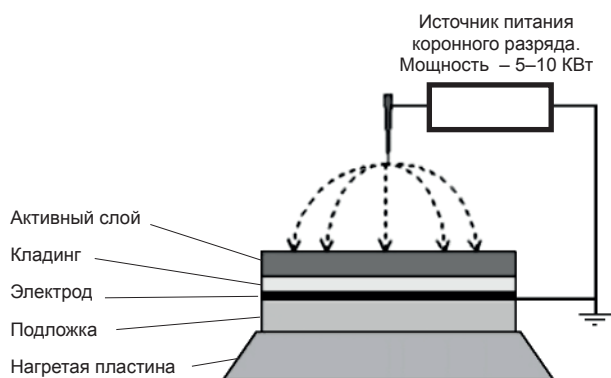


Рис. 3. Поляризация коронным разрядом.

### Методы измерений

Для контроля нелинейно-оптических свойств материала измерялась генерация второй гармоники. Для этих целей использовали лазер Nd-YAG 1,06 мкм с параметрами импульса: энергия 10 мДж, длительность 7 нс. Измерения заключались в сравнении эффективности генерации второй гармоники образца с эталонным кристаллом  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР), толщиной 2,85 мм. Спектры поглощения ориентированных и неориентированных пленок полимера с дисперсным красным изучали при помощи спектрофотометра Perkin Elmer 555 для оценки временной стабильности полученной структуры.

Для визуальной оценки возможной агрегации хромофор в полимерной матрице использовали оптический микроскоп.

### Полученные результаты и их обсуждение

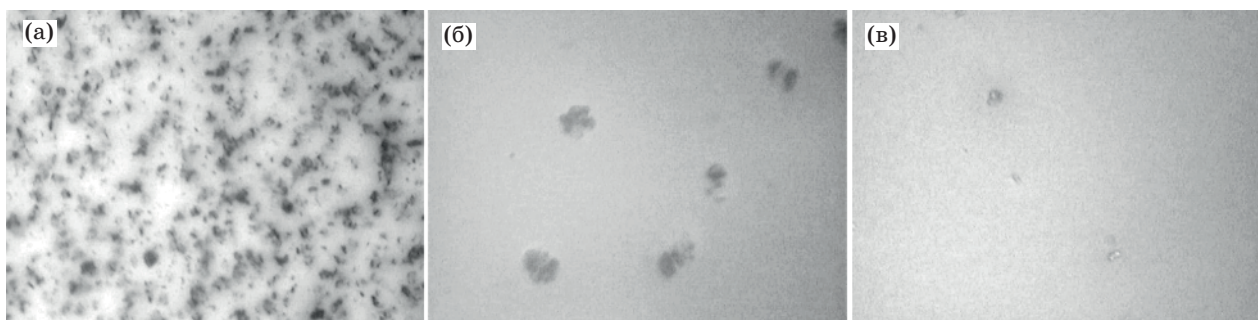
Известно, что для получения высоких электрооптических свойств активного слоя требуется введение большого количества компонент с высоким значением НЛО восприимчивости второго порядка. Однако достижение максимальной концентрации хромофор в полимере ограничивается как его растворимостью в полимере, так и тем, что при больших концентрациях возможна агрегация [15], что ведет к уменьшению электрооптического коэффициента композиции.

Использование различных полимеров в качестве матрицы, так же как и хромофор с различными заместителями, приводит к различной их взаимной растворимости и в конечном счете к разной максимально достижимой величине электрооптического коэффициента. Поскольку хромофоры DR1 вообще обеспечивают не слишком большую величину электрооптического

коэффициента, то поиск композиций, в которых дисперсный красный имеет максимальную растворимость, является важной задачей для практической разработки модулятора. С этой точки зрения были проверены две термопластические матрицы (полиметилметакрилат и поликарбонат) и два типа хромофор (обычный дисперсный красный DR1 и дисперсный красный метакрилат DR-MA). В последнем случае добавление заместителя в молекулу, с одной стороны, снижает ее поляризуемость, но, с другой стороны, может привести к повышению растворимости хромофор в полимере. Как показал опыт, применение хромофор с заместителями вполне оправдано. Большая часть наших исследований была проведена на системе ПММА-DR1, которую мы считали основной для изготовления модулятора. Исследование других систем на базе поликарбоната и дисперсного красного метакрилата ограничивалось только определением максимально достижимой концентрации хромофор и показателя преломления.

Максимальная концентрация хромофор в композиции определялась как концентрация, при которой форма спектра поглощения нанесенной на центрифуге тонкой пленки сохраняется и соответствует известному спектру поглощения дисперсного красного. При превышении предельной концентрации хромофор в полимере начинается их агрегация, которая сопровождается как падением электрооптического коэффициента композиции, так и изменением ее спектра поглощения [16]. Поэтому при увеличении концентрации контролировался спектр поглощения, и за предельную концентрацию принималась та, при которой спектр поглощения не изменялся. Для визуальной оценки агрегации использовалось исследование образцов на микроскопе. При высоких концентрациях хромофор их агрегация зависит от многих факторов, одним из которых является скорость удаления остаточного растворителя из пленки. Поэтому, чтобы предотвратить кристаллизацию DR1, после нанесения активного слоя образец сразу подвергался сушке при температуре 80 °С. На рис. 4 представлены микрофотографии образцов, полученных при разных режимах.

Учитывая вышеизложенные факторы, подбор концентраций хромофора в ПММА и концентрации полимера в толуоле, а также режим полива на центрифуге проводился при измерении толщины пленки. В конечном итоге была получена пленка толщиной 2 мкм, что соответствовало



**Рис. 4.** Микрофотографии образцов, полученные при разных режимах. а – полив из раствора комнатной температуры, сушка при комнатной температуре, б – полив из раствора  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сушка при комнатной температуре, в – полив из раствора  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сушка в термостате при  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Таблица 2.** Нелинейно-оптические материалы, содержащие хромофоры

Состав композиции	ПММА-DR1	ПММА-DR MMA	ПК-DR1	ПК-DR MMA
Концентрация хромофор, %	10	18	5	37,5
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	110	—	190	—

ожидаемой толщине композиции в активном слое модулятора при содержании 8 вес.% DR1 в ПММА.

Максимальные достигнутые концентрации хромофор, при которых не наблюдается изменение спектра поглощения пленки, приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что использование заместителей, а также поликарбоната позволяет увеличить концентрацию хромофор в композиции примерно в 4 раза относительно базового состава ПММА-DR1. Это, вероятно, может быть основой для дальнейших исследований. В данной работе большая часть исследований проводилась на составе ПММА-DR1, в связи с низкой стоимостью компонентов и необходимостью доработки технологии.

Нанесенные на стеклянную подложку с помощью центрифуги слои композиции ПММА-DR1 для придания электрооптических свойств подвергались поляризации, обеспечивающей принудительную ориентацию введенных в полимерную матрицу хромофор. Для исследования и выбора оптимальных параметров поляризации нами был использован метод поляризации в коронном разряде вблизи температуры стеклования  $T_g$ . Режимы поляризации представлены в табл. 3. Полимер с введенными хромофорами нагревался на 5–10 градусов выше  $T_g$  в течение нескольких минут. Нами была определена температура стеклования композита (методом ДТА), она составила  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После этого при температуре, близкой или равной температуре стеклования, образец подвергается воздействию

**Таблица 3.** Режимы проведения ориентирования (поляризации) активного слоя, содержащего хромофор, при токе коронного разряда 50 мкА.

Режим ориентирования		$^*D_{\text{max}}$	$^*\Delta D$	$^*\lambda_{\text{max}}$	$^*\Delta\lambda$	$^*\text{SHG}$ относительно $\text{KTiOPO}_4$ (2,85 мм)
предварительный, мин/ $^{\circ}\text{C}$	основной, мин/ $^{\circ}\text{C}$					
3/110	60/105	0,294	0,009	491	5	10,2% *
		0,285		486		
3/115	60/110	0,301	0,008	488	0	10,7%
		0,293		488		
3/120	60/115	0,284	0,012	488	6	11,3%
		0,272		482		
3/125	60/120	0,275	0,023	492	2	11,9%
		0,252		490		

$^*D_{\text{max}}$  – оптическая плотность в максимуме поглощения;  $^*\Delta D$  – изменение оптической плотности после ориентирования образца;  $^*\lambda_{\text{max}}$  – длина волны в максимуме поглощения;  $^*\Delta\lambda$  – смещение  $\lambda_{\text{max}}$ ;  $^*\text{SHG}$  – генерация второй гармоники.

плазмы коронного разряда. Возникшее в результате осаждения заряда на поверхность в пленке полимера электрическое поле обеспечивает принудительный поворот хромофор. Поляризацию проводят в течение 50–60 мин, после чего полимер с ориентированными хромофорами охлаждают до комнатной температуры, не выключая коронатор [3]. Таким образом фиксируется анизотропное состояние материала. Важными параметрами, влияющими на качество получаемых ориентированных пленок, являются температура и время поляризации. Слишком большая длительность процесса ориентирования вызывает появление дефектов поверхности. Недостаточная или очень высокая температура на основном этапе поляризации отрицательно сказывается на степени упорядоченности хромофор. Предварительный прогрев полимера необходим для перехода полимера в вязкотекучее состояние во избежание повреждения поверхности пленки под действием электростатического поля.

Для выявления оптимальных условий поляризации активного слоя в коронном разряде степень упорядоченности хромофор контролировали по изменению нелинейно-оптических свойств материала, измеряя интенсивность генерации второй гармоники (ГВГ). Исследования проводились на образцах активного слоя состава 2 вес.% ПММА в толуоле и 10% DR1 в ПММА при толщине 0,13 мкм. После поляризации по варианту 4 достигаются наилучшие нелинейно-оптические характеристики материала. Максимальное значение интенсивности генерации второй гармоники пленки ПММА + DR1 толщиной 2 мм составило 11,9% относительно генерации эталонного кристалла КТР толщиной 2,8 мм. Это является подтверждением высокой эффективности данного композита как материала для применений в нелинейной оптике.

Сравнение эффективности генерации второй пленкой толщиной 2 мкм с кристаллом КТР толщиной 2,8 мм показывает, что с учетом соотношения толщин и эффективности генерации второй гармоники в пленке, составляющей 12% от эффективности генерации в кристалле, нелинейно-оптический коэффициент пленки составляет около 40–50 пм/В, что согласуется с известными литературными данными (около 15–30 пм/В) [15]. С учетом неточности в измерениях методом сравнения с эталоном (не паспортизированный кристалл) двукратная ошибка относительно литературных данных нам представляется возможной.

На рис. 5 представлены спектры поглощения образца, полученного при режиме № 4, до и

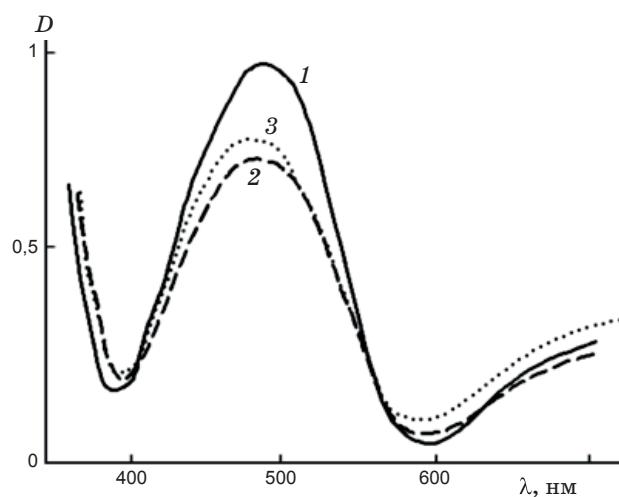


Рис. 5. Спектр поглощения ПММА+DR1 10% до (1), после (2) поляризации и через 6 месяцев (3).

после поляризации. После поляризации максимум поглощения незначительно смещается в коротковолновую область, а его интенсивность снижается. Наблюдаемые нами изменения спектра поглощения при поляризации аналогичны полученным в работе [7]. Изменение интенсивности поглощения объясняется ориентацией диполей в направлении поляризирующего электрического поля. Установлено, что с течением времени интенсивность поглощения несколько увеличивается. Проведенный контроль спектров поглощения позволяет утверждать, что созданная структура остается стабильной в течение 6 месяцев.

Поскольку основной модулятора Маха–Цендера является микрополосковая структура, в работе были проведены эксперименты по формированию микрополосковой структуры из композиции ПММА-DR1 на стекле методом soft lithography, основанной на использовании силиконового гибкого штампа [14, 17]. Обычная реализация метода основана на применении гибкого силиконового штампа, который накладывается на каплю фотоотверждаемого мономера. В данном случае для формирования активного слоя использовали раствор термопластика и был применен следующий метод. В работе [18] рассмотрена возможность получения микрополосковых структур с использованием гибкого штампа и раствора термопласта. Процесс основан на высокой проницаемости силиконового гибкого штампа для органических растворителей. В этом случае процесс проводится аналогично классическому soft lithography, однако под гибкий штамп помещают каплю насыщенного (25% и

более) раствора электрооптической композиции в растворителе, например в толуоле. При вакуумировании растворитель испаряется через силиксан штампа, а композиция втягивается в микрополосок под действием поверхностного натяжения. После полного высыхания композиции гибкий штамп снимается и на подложке остается сформированная микрополосковая структура.

С использованием данной технологии были изготовлены микрополосковые структуры. Ширина микрополосков была различна для обеспечения возможности оценки потерь. Наименьшая ширина составляла 5 мкм, что соответствует одномодовому микрополосковому волноводу. Исследование микрополосков методом оптической и интерференционной микроскопии показывает их однородность по форме и отсутствие дефектов на длине до 10 мм, что обеспечивает сквозное прохождение света через полосок.

В дальнейшем предполагается использование разработок элементов и материалов, выполненных в данной работе, для создания прототипа электрооптического модулятора света бегущей волны, предназначенного для работы в S-диапазоне (2–3 ГГц).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проект ГК995.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Chen R.T.* Polymer-based photonic integrated circuits // *Optics & Laser Technology*. 1993. V. 25. № 6. P. 347–365.
2. *Eldada L.* Optical communication components // *Review of Scientific Instruments*. 2004. V. 75. № 3. P. 575–593.
3. *Peyghambarian N., Norwood R.A.* Organic Optoelectronics // *Optics and Photonics News*. 2005. Feb. P. 31–35.
4. *Firestone K.A., Reid P., Lawson R., Jang S.-H., Dalton L.R.* Advanced in organic electro-optic materials and processing // *Inorganica Chimica Acta*. 2004. V. 357. № 13. P. 3957–3966.
5. *Mark L., Howard E.K., Christoph E., Douglas M.G., Padma G., Joerg D.H., David J.M.* Broadband Modulation of Light by Using an Electro-Optic Polymer // *Science*. 2002. V. 298. № 5597. P. 1401–1403.
6. *Donvala A., Toussaerea E., Brasseletb S., Zyssa J.* Comparative assessment of electrical, photoassisted and all optical in-plane poling of polymer based electrooptic modulators // *Optical Materials*. 1999. V. 12. № 2–3. P. 215–219.
7. *Mortazavi M.A., Knoesen A., Kowel S.T., Higgins B.G., Dienes A.* Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures // *Optical Society of America*. 1989. V. 6. № 4. P. 733–741.
8. *Lee K.J., Kang T.D., Lee H.S., Lee H., Cho M.J., Lee S.H., Choi D.H.* Ellipsometric study of polymer thin films: Nonlinear optical guest-host system // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 97. № 8. P. 083543-1–083543-5.
9. *Boucle J., Kassiba A., Makowska-Janusikc M., Sanetrad J., Herlin-Boimeb N., Buloua A., Kodjikian S.* Electro-optic phenomena in guest-host films of PMMA and SiC nanocrystals // *Optics Communications*. 2005. V. 246. № 4–6. P. 415–420.
10. *Harper A.W., Sun S., Dalton L.R., Garner S.M., Chen A., Kalluri S., Steier W.H., Robinson B.H.* Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of chromophore-chromophore electrostatic interactions // *Optical Society of America*. 1998. V. 15. № 1. P. 329–337.
11. *Deng X., Xiao P., Zheng X., Cao Z., Shen Q., Zhu K., Li H., Wei W., Xie S., Zhang Z.* An electro-optic polymer modulator based on the free-space coupling technique // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2008. № 10. P. 1–5.
12. *Swalen J.D.* Linear optical properties of NLO polymers // *Pure Appl. Opt.* 1996. V. 5. № 5. P. 723–729.
13. *Yates C.R., Hayes W.* Synthesis and applications of hyperbranched polymers // *European Polymer Journal*. 2004. V. 40. № 7. P. 1257–1281.
14. *Арефьева Н.Н., Денисюк И.Ю.* Применение нанопринт-литографии для получения нано- и микроэлементов фотоники // *Приборостроение*. 2010. № 3. С. 74–78.
15. *Dalton L., Harper A., Ren A., Wang F., Todorova G., Chen J., Zhang C., Lee M.* Polymeric Electro-optic Modulators: From Chromophore Design to Integration with Semiconductor Very Large Scale Integration Electronics and Silica Fiber Optics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. № 1. P. 8–33.
16. *Reyes-Esqueda J., Darracq B., Garcia-Macedo J., Canva M., Blanchard-Desce M., Chaput F., Lahlil K., Boilot J.P., Brun A., Lévy Y.* Effect of chromophore-chromophore electrostatic interaction in the NLO response of functionalized organic-inorganic sol-gel material // *Optics Communication*. 2001. V. 198. № 1–3. P. 207–215.
17. *Арефьева Н.Н., Денисюк И.Ю.* Применение метода нанопринта для единичного копирования полимерной френелевской и микрооптики // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 7. С. 71–74.
18. *Paloczi G.T., Huang Y., Yariv A., Luo J., Jen A.K.-Y.* Replica-molded electro-optic polymer Mach-Zehnder modulator // *Applied physics letters*. 2004. V. 85. № 10. P. 1662–1664.