

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-5-717-725
УДК 535.67

Изменение оптических свойств поверхности серебра за счет лазерного структурирования

Анастасия Алексеевна Морозова¹✉, Ульяна Александровна Капустина²,
Дарья Сергеевна Лутошина³, Галина Викторовна Романова⁴

^{1,2,3,4} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ aamorozova@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-2329-1288>

² kapustinaulya@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8520-5579>

³ ld3282@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3741-5819>

⁴ gvromanova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9581-4290>

Аннотация

Введение. Одной из главных задач ювелирной промышленности является придание эстетичного и художественного вида изделию. Это может достигаться путем изменения его цвета. Перспективным способом окрашивания драгоценных металлов является одноэтапный лазерный метод формирования наноструктур с плазмонными свойствами. Однако сегодня остается нерешенной проблема недостаточного понимания механизма формирования цветных покрытий. Поверхностные структуры обычно рассматриваются как набор отдельных сферических наночастиц. Для полного понимания происходящих физико-химических процессов необходимо рассматривать наночастицы в совокупности как агломераты наночастиц на поверхности. **Методы и материалы.** Для исследования выбран плоскопараллельный образец серебра 999,9 ювелирной пробы. Обработка поверхности серебра проводилась с помощью лазерного комплекса на базе иттербиевого волоконного лазера (ООО «Лазерный Центр», Санкт-Петербург, Россия) с наносекундной длительностью импульсов методом построчного сканирования по одной и двум осям сфокусированным лазерным пучком диаметром $d_0 = 50$ мкм. Для характеристики поверхности серебра до и после лазерного воздействия использованы оптическая и сканирующая электронная микроскопии. **Основные результаты.** Исследовано влияние энергии в импульсе и частоты следования импульсов на оптические свойства поверхности серебра. Продемонстрирован процесс генерирования лазерно-модифицированных поверхностных наноструктур, характер их изменения при переходе от сканирования по одной оси к построчному сканированию. Показано, что изменение рельефа поверхности наблюдается и вне непосредственной зоны обработки. Отмечено неравномерное распределение наноструктурных элементов по поверхности обрабатываемой области, что приводит к неравномерности наблюдаемого цвета поверхности на микроуровне. **Обсуждение.** На основании анализа полученных данных предложена гипотеза формирования наноструктур. При воздействии лазерного излучения на поверхности серебра изначально формируются отдельные наночастицы шарообразной формы. Далее при увеличении температуры концентрация наночастиц значительно возрастает, что приводит к их слиянию и образованию из агломерированных наночастиц некоторых кластеров неправильной формы. Полученные новые данные о процессе формирования поверхностных наноструктур позволяют расширить понимание происходящих процессов, а также показывают возможность применения метода прямого лазерного окрашивания серебра в ювелирной промышленности.

Ключевые слова

лазерное окрашивание, плазмонные наночастицы серебра, лазерная модификация, оптические характеристики, морфология поверхности

Благодарности

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

Ссылка для цитирования: Морозова А.А., Капустина У.А., Лутошина Д.С., Романова Г.В. Изменение оптических свойств поверхности серебра за счет лазерного структурирования // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 5. С. 717–725. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-5-717-725

Change of optical properties of silver surface due to laser structuringAnastasia A. Morozova¹, Ulyana A. Kapustina², Daria S. Lutoshina³, Galina V. Romanova⁴^{1,2,3,4} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation¹ aamorozova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2329-1288>² kapustinaulya@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8520-5579>³ ld3282@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3741-5819>⁴ gvromanova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9581-4290>**Abstract**

One of the main goals of jewelry is to give the product an aesthetic and artistic look. This can be achieved by changing its color. The promising methods of precious metal coloration is a one-step laser method of forming nanostructures with plasmonic properties. However, the lack of understanding of the mechanism of formation of color coatings remains an unresolved problem today. Surface structures are usually considered as a set of individual spherical nanoparticles. But to fully understand the physicochemical processes taking place, it is necessary to consider nanoparticles in aggregate as agglomerates of these nanoparticles on the surface. The silver samples of 99.99 % purity were selected for the study. Laser exposure was carried out in air using a system based on an ytterbium fiber laser with nanosecond pulse duration. The silver surface was processed by line-by-line scanning along one and two axes with a focused laser beam with the diameter $d_0 = 50 \mu\text{m}$. Optical and scanning electron microscopy were used to characterize the silver surface before and after laser treatment. In this work, the effect of some laser exposure parameters, such as laser pulse energy and pulse repetition rate, on the optical properties of silver surface were investigated. The focus of this work is on generated laser-modified surface nanostructures and the character of their change when going from single axis scanning to line scanning. It is shown that surface topography changes are also observed in the region outside the immediate treatment zone. The uneven distribution of nanostructural elements on the surface of the treated area is registered, which causes the irregularity of the observed surface color at the microlevel. Based on the analysis of the obtained data, a hypothesis of nanostructure formation is proposed. Under laser exposure, individual spherical-shaped nanoparticles are initially formed on the silver surface. Then with increasing temperature their concentration increases significantly. This leads to their adhesion and formation of irregularly shaped clusters of agglomerated nanoparticles. The obtained new data on the process of formation of surface nanostructures allow us to expand the understanding of the ongoing processes, as well as to approach the integration of the method of direct laser coloring of silver in the jewelry industry.

Keywords

laser coloration, plasmonic silver nanoparticles, laser modification, optical characteristics, surface morphology

Acknowledgements

This research was supported by the Priority 2030 Federal Academic Leadership Program.

For citation: Morozova A.A., Kapustina U.A., Lutoshina D.S., Romanova G.V. Change of optical properties of silver surface due to laser structuring. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 5, pp. 717–725 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-5-717-725

Введение

Формирование наноструктур с плазмонными свойствами на поверхности драгоценных металлов является перспективным методом их окрашивания. Сравнение различных подходов к изменению цвета поверхности металлов по пяти ключевым параметрам (яркость цвета, независимость от угла наклона, долговечность, технологичность и достижимое пространственное разрешение) показывает, что подход, реализованный за счет использования плазмонных свойств поверхностных наноструктур, при достаточной устойчивости, способен составить конкуренцию существующим методам окрашивания на основе пигментов [1].

Изменение цвета поверхности драгоценных металлов путем использования плазмонных эффектов представлено в научных работах [2]. Методы изготовления цветных покрытий также вариативны: лазерная интерференционная литография [3], электронно-лучевая литография [4], ионно-лучевая литография [5], литография наноприманта [3] и др. Использование таких методов является сложной задачей, так как требует много времени и подразумевает многоэтапную обработку.

Известен одноэтапный способ получения наноструктур на металлических поверхностях с целью окрашивания с помощью лазерного излучения пикосе-

кундной длительности импульсов [6, 7]. Недостатком этой технологии является сложность ее внедрения в промышленность ввиду высокой стоимости используемого лазера пикосекундной длительности импульсов, что несовместимо с требованиями недорогого массового производства.

В работах [8, 9] показан одноэтапный метод создания цветных покрытий из наночастиц с плазмонными свойствами с использованием лазерного источника наносекундной длительности импульсов, который является более промышленно доступным. Исследования показывают, что наносекундный лазерный источник способен составить конкуренцию источникам с ультракороткой длительностью импульса.

Понимание механизма формирования цвета — важный аспект изучения данной технологии. После лазерного воздействия на поверхности наблюдаются хаотически расположенные наночастицы различного размера. Считается, что образование этих наночастиц происходит в результате сочетания тепловых эффектов и повторного осаждения частиц после лазерной абляции [10, 11]. Плазмонный эффект упоминается как механизм, лежащий в основе получения цвета [6, 12].

Ранее в исследованиях по изучению механизмов формирования цвета поверхностные структуры рассматривались как отдельные сферические наночастицы,

однако для полного понимания происходящих процессов необходимо рассматривать их в совокупности, так как на поверхности образуются агломераты этих наночастиц.

Также необходимо определить влияние параметров лазерного воздействия на оптические свойства поверхности серебра (Ag) и соотнести регистрируемые изменения с модификацией морфологии поверхности. Данное исследование способно приблизить рассматриваемую технологию к интегрированию в ювелирную промышленность.

Материалы и методы

В настоящей работе выбран плоскопараллельный образец Ag 999,9 ювелирной пробы размером $3,5 \times 2$ мм и толщиной 7,8 мм. Использование металла без примесей легирующих элементов позволяет исключить вклад легирующих добавок, например меди, которая активнее вступает в реакцию окисления при взаимодействии с лазерным излучением в воздушной среде.

Лазерная обработка поверхности Ag с целью формирования на его поверхности наноструктур с плазмонными свойствами проводилась с помощью лазерного комплекса «Минимаркер-2» (ООО «Лазерный центр», Санкт-Петербург, Россия) на базе импульсного иттербиевого волоконного лазера. Выбор лазерного источника обуславливается достаточным поглощением выбранного металла для рабочей длины волны лазера, а также коммерческой доступностью установки в сравнении с пико- и фемтосекундными лазерными источниками. Обработка поверхности Ag производилась методом построчного сканирования по одной (единичные линии) и двум осям (квадратные области) сфокусированным лазерным пучком с диаметром $d_0 = 50$ мкм. Таким образом, были созданы единичные линии при использовании режимов лазерного воздействия с вариативными значениями энергии в импульсе от 0,096 до 0,92 мДж при фиксированном значении скорости перемещения лазерного пучка. Области, полученные с помощью сканирования по двум осям, образованы путем вариации частоты следования импульсов при фиксированном значении энергии в импульсе 0,1 мДж и расстоянии между импульсами 20 мкм.

Для детектирования измененной поверхности использовался оптический микроскоп Zeiss Axio Imager A1M в режиме отражения. С помощью микроскопа-спектрофотометра ЛОМО МСФУ-К и спектрофотометра СФ-56 были получены спектры отражения модифицированных поверхностей Ag на микро- и макроуровнях в диапазоне 360–900 нм. Изучение морфологии и элементного составов наноструктурированных поверхностей проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZeissMerlin.

Лазерный синтез плазмонных наноструктур при сканировании по одной координатной оси

Рассматриваемый метод прямого лазерного окрашивания Ag основывается на нагреве поверхности

металла выше температуры кипения. Под действием гидродинамических сил и давления паров испарения поверхность материала деформируется. Также испаряемый материал в виде молекул, атомов и ионов разлетается за пределы зоны обработки, при этом часть молекул в результате конденсации осаждается в виде наночастиц, формируя нанорельеф поверхности. В данном исследовании наибольший интерес представляет именно нанорельеф, который может обладать плазмонными свойствами.

Явление плазмонного резонанса основывается на том, что взаимодействие света определенной длины волны с металлической наночастицей на границе раздела между металлом и диэлектриком вызывает коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наноструктурах. В результате этого формируется узкий пик отражения в видимом спектре, что и обуславливает образование цвета. Плазмонными свойствами обладают сферические наночастицы размерами до 100 нм [13, 14].

Первично для анализа выбраны режимы лазерного воздействия, обеспечивающие сканирование лазерного пучка по одной координатной оси. Это позволило получить дополнительные данные о процессе синтеза для последующей корреляции результатов с данными после сканирования по двум осям. Экспериментально подобраны режимы лазерного воздействия, которые обеспечивают инициацию процесса лазерного синтеза в разной степени.

Режим 1. Начальный процесс изменения цвета поверхности на микроуровне (рис. 1, *a*).

Режим 2. Активный синтез наночастиц (рис. 1, *c*).

Режим 3. Перегрев обрабатываемой поверхности с образованием сильно поглощающих структур (рис. 1, *e*).

Для выбранных режимов получены микрофотографии поверхности Ag после лазерного воздействия и СЭМ-снимки его поверхности (рис. 1).

Визуально изменение цвета поверхности Ag и контраста на СЭМ-снимках сформированных канавок свидетельствует об изменении рельефа поверхности в области за пределами зоны обработки и позволяет определить радиус разлета наночастиц. Так, для режима 1 разлет составил приблизительно 140 мкм, для режима 2 — 370 мкм, для режима 3 — 730 мкм. СЭМ-снимки областей, полученных на расстоянии 30–100 мкм от края канавки (рис. 1, *b, d, f*), также подтверждают изменение рельефа за счет формирования на поверхности Ag наноструктур.

Наибольший интерес для изучения представляет режим 2, так как он позволяет определить физические и химические изменения поверхности Ag в результате лазерной обработки, необходимые для понимания механизма образования цвета. Визуально зону воздействия можно охарактеризовать тремя областями (рис. 2): область 1 (канавка) непосредственного лазерного воздействия; область 2 — контрастная область сразу за пределами канавки и области 3–8 — с градиентным изменением цвета.

Для выбранных областей получены СЭМ-снимки поверхности (рис. 3). По данным СЭМ-снимков в об-

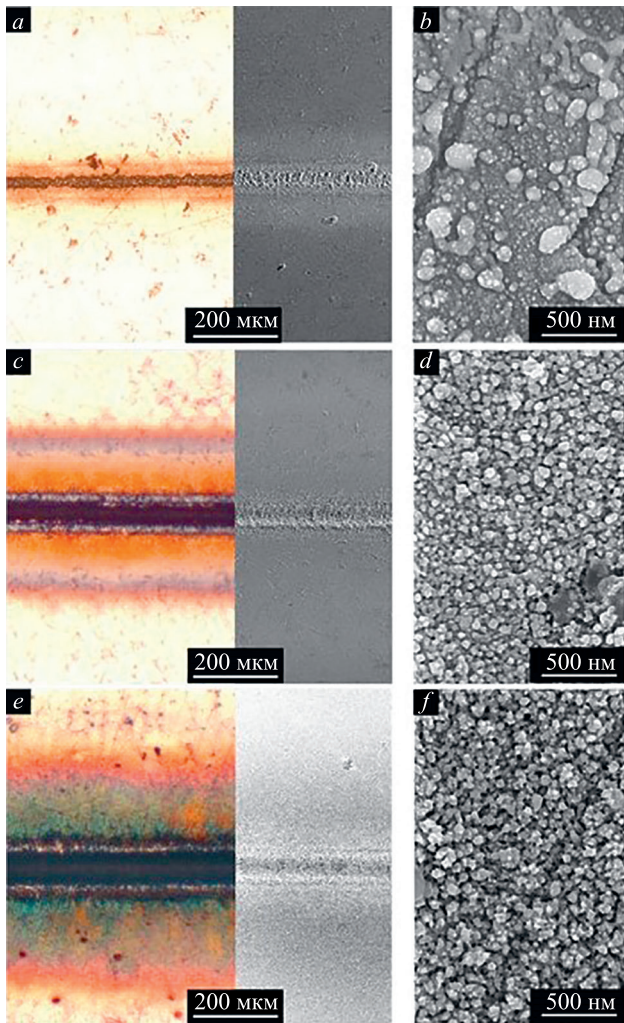


Рис. 1. Микрофотографии и СЭМ-снимки поверхности серебра после лазерного воздействия для значений энергии в импульсе: 0,096 мДж (a, b); 0,26 мДж (c, d); 0,92 мДж (e, f)
 Fig. 1. Micrographs and SEM images of the silver surface after laser exposure for pulse energy values: 0.096 mJ (a, b); 0.26 mJ (c, d); 0.92 mJ (e, f)

ласти 1 наблюдается рельеф, представляющий собой результат движения масс расплава Ag при лазерном нагреве. Элементы расплава равномерно покрыты на-

ноструктурными элементами. В области 2 морфология сформирована застывшими каплями аблируемого материала, которые также равномерно покрыты наноструктурными элементами. Области 3–8 представляют собой наноструктурированную поверхность, состоящую из агломерированных наночастиц. В области 3 средний размер агломерата наночастиц меньшего размера составляет 50 нм. Размер структур, сформированных в результате агломерации наночастиц, уменьшается к области 5. От области 6 к области 8 заметно уменьшается размер наночастиц, а также их концентрация. Снимок для необработанного Ag был сделан для области на расстоянии 500 мкм от края канавки. На поверхности присутствуют единичные элементы частиц с размерами до 5 нм, что свидетельствует о том, что фактический разлет частиц превышает 350 мкм, однако, данные частицы не обладают необходимыми размерами и концентрацией для выраженного эффекта плазмонного резонанса.

Для исследуемых областей получены спектры отражения (рис. 4). Коэффициент отражения для модифицированной области во всех случаях ниже коэффициента отражения необработанной поверхности Ag, что является следствием снижения отражательной способности подложки с наноструктурой.

Спектр, соответствующий области 1, является наименее выраженным и пологим — наноструктура сильно поглощает свет в видимой части излучения. Это может быть связано с неровностями поверхности, которые образуются в результате движений расплава и частично поглощают падающий свет. Область 2 имеет минимум спектра отражения на длинах волн 750–760 нм. Пик спектра отражения находится в области 500–550 нм. Средний размер структурных элементов для данной области составляет 30 нм. Для областей 3–5 пик спектра отражения находится в области 750–800 нм. Общей тенденцией является сужение области поглощения от 550 нм к 400 нм, что может быть связано с уменьшением размеров кластеров из маленьких наночастиц и, соответственно, смещению спектра к ультрафиолетовой области. Спектр области 6 демонстрирует широкий пик отражения, что может являться промежуточным этапом перед формированием второго пика отражения, которые наблюдаются для областей 7 и 8.

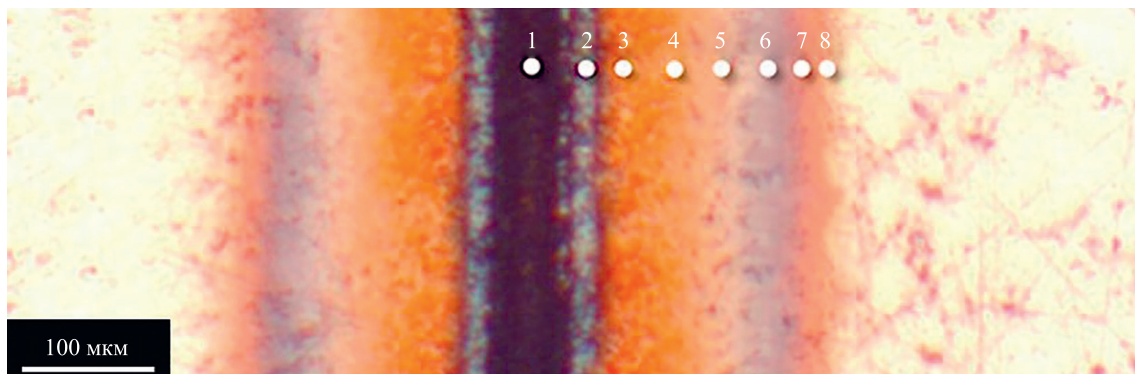


Рис. 2. Микрофотография поверхности серебра с обозначением условных зон, полученных в результате лазерного воздействия

Fig. 2. Microphotograph of silver surface showing designated zones resulting from laser exposure

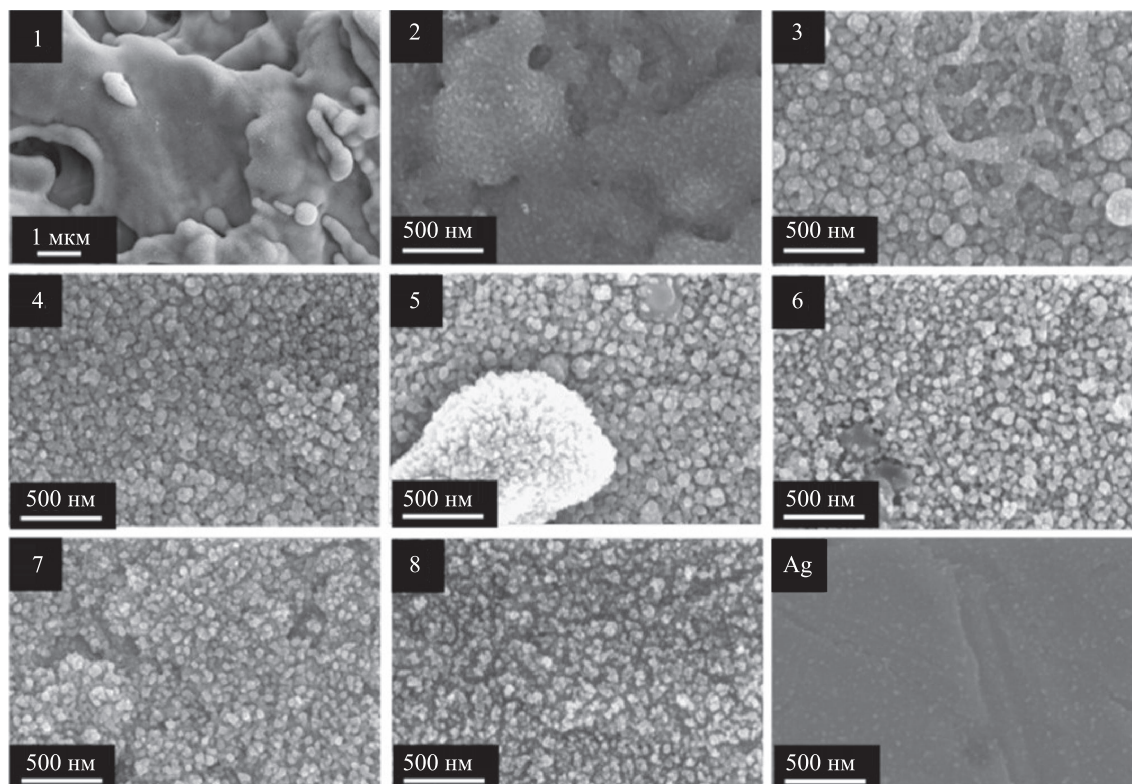


Рис. 3. СЭМ-снимки областей 1–8, а также немодифицированной поверхности серебра (Ag) после лазерной обработки
 Fig. 3. SEM images of regions 1–8 as well as unmodified silver (Ag) surface after laser exposure

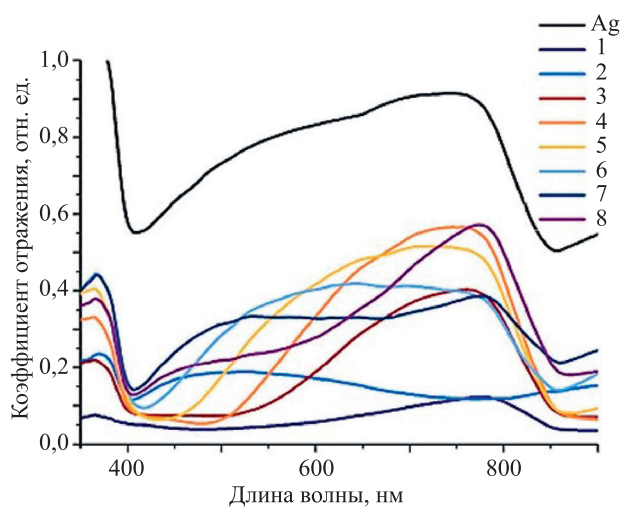


Рис. 4. Спектры отражения областей 1–8 после лазерного воздействия и немодифицированной поверхности серебра (Ag). Области, с которых были сняты спектры, указаны на рис. 2

Fig. 4. Reflectance spectra of regions 1–8 after laser exposure and the unmodified silver surface. The regions from which the spectra were taken are indicated in Fig. 2

Пик плазмонного резонанса для одиночных наночастиц Ag находится в диапазоне от 400 до 530 нм в зависимости от размера частицы [13], что частично совпадает с полученными результатами.

Лазерный синтез плазмонных наноструктур при сканировании по двум координатным осям

С точки зрения использования рассматриваемого метода окрашивания в декоративных целях интерес представляют не отдельные линейные элементы, а изображения и рисунки, которые реализуются методом построчного сканирования. Использование сканирования по двум осям изменяет характер распределения наночастиц на поверхности Ag. Как было отмечено в разделе «Лазерный синтез плазмонных наноструктур при сканировании по одной координатной оси», зона разлета наночастиц может быть на порядок больше диаметра лазерного пятна. При построчном сканировании на модифицируемую область могут влиять последующие записываемые линии, так как при наложении наночастицы агрегируются, слипаются, образуя новые электронные связи. Распределение формируемых наноструктур напрямую влияет на результирующий цвет модифицированной поверхности.

Изменения цвета поверхности можно добиться путем вариации различных параметров лазерного воздействия. Частота следования импульсов имеет большое значение при обработке поверхности лазерным излучением, поскольку контролирует пропускную способность, выходную энергию и время доставки [15]. Также известно, что использование излучения большей частоты приводит к повышению температуры, что существенно влияет на характер деформации поверхности. Соответственно, данный параметр является ключевым в исследовании влияния параметров лазера на прямое лазерное окрашивание Ag.

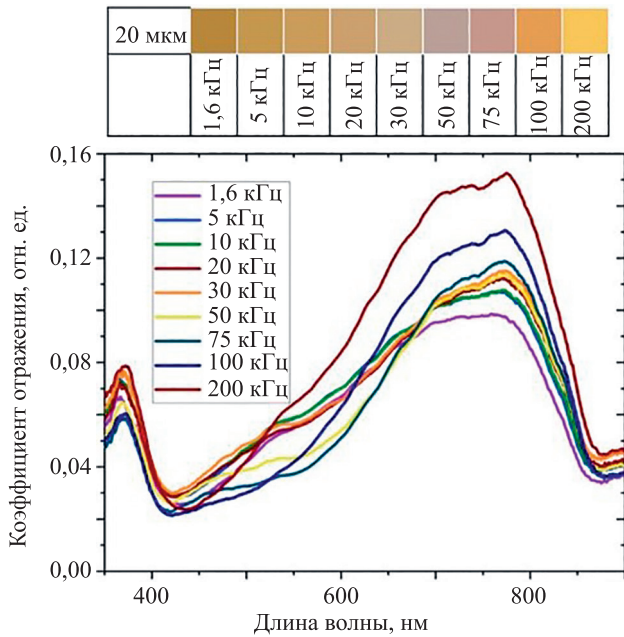


Рис. 5. Спектры отражения модифицированной поверхности серебра при вариативных значениях частоты повторения импульсов

Fig. 5. Surface reflectance spectra of the modified silver surface at varying values of the pulse repetition rates

Для анализа зависимостей записан массив из квадратов со стороной 1 мм с одинаковым значением энергии в импульсе 0,1 мДж при различной частоте следования импульсов. Для исследования выбраны режимы лазерного воздействия, которые обеспечивают одинаковое значение расстояния между импульсами. Спектры отражения с полученных цветных областей,

а также визуально наблюдаемый цвет поверхности представлены на рис. 5.

В данном случае также наблюдается формирование дополнительного пика поглощения, который имеет менее выраженный характер. Это обосновывается спецификой резонанса электронных колебаний. Пик резонанса связанной системы находится в диапазоне длин волн с большим значением, что приводит к регистрации дополнительных пиков в области, смещенной к инфракрасному диапазону [15]. Можно сделать вывод, что на оптические свойства влияет совокупный набор наночастиц и формируемых из них наноструктур. Пики отражения при увеличении частоты следования импульсов также смещаются в инфракрасную область с одновременным увеличением отражательной способности подложки.

Стоит отметить, что плазмонный резонанс чувствителен к углу, образуемому между связанными с поверхностью наночастицами и подложкой [16]. Наблюдаемое изменение цвета при фиксированном значении энергии и вариативной частоте следования импульсов предполагает сильную временную зависимость формирования цвета. Обработка материалов с использованием более высокой частоты повторения лазерного излучения приводит к повышению температуры из-за кумулятивного нагрева. Таким образом, совокупный нагрев поверхности может повлиять на контактный угол формируемых наноструктур, находящихся на подложке.

С ростом частоты повторения импульсов увеличивается температура, постепенно происходит переплав поверхности, что приводит к появлению локальных неровностей. На поверхности этих неровностей находятся наноструктуры, сформированные в результате агрегирования разлетающихся в процессе абляции наноча-

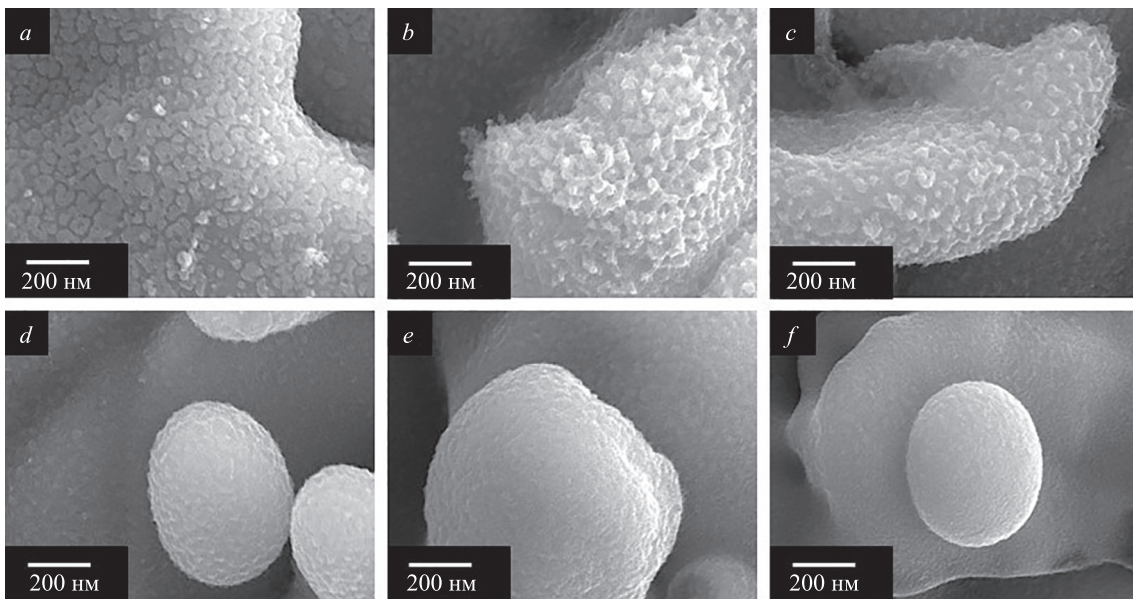


Рис. 6. СЭМ-снимки поверхности серебра после воздействия лазерным излучением с фиксированным значением энергии 0,1 мДж и вариативных значениях частоты следования импульсов: 1,6 кГц (а); 10 кГц (b); 30 кГц (c); 50 кГц (d); 100 кГц (e); 200 кГц (f)

Fig. 6. SEM images of the silver surface after laser exposure with a fixed energy value 0.1 mJ and variable values of pulse repetition frequency: 1.6 kHz (a); 10 kHz (b); 30 kHz (c); 50 kHz (d); 100 kHz (e), 200 kHz (f)

стиц. С увеличением частоты следования импульсов лазерного излучения, а соответственно, и температуры наноструктуры сначала кластеризуются отдельными группами частиц, а затем в процессе лазерной абляции начинают налипать друг на друга, что приводит к практически однородному распределению наноструктур по поверхности (рис. 6). Оценить распределение и размеры наноструктур достаточно сложно, так как возникает вопрос: а что именно является единичным структурным элементом?

Для получения дополнительных сведений был выбран режим лазерного воздействия, соответствующий незначительному изменению цвета поверхности. Используемое значение энергии в импульсе соответствует 0,04 мДж, расстояние между импульсами равно 50 мкм, т. е. лазерная запись происходила без перекрытия по обеим осям (рис. 7).

Исследование полученных СЭМ-снимков показало, что на поверхности Ag образуются частицы практически правильной сферической формы преимущественно размером до 100 нм. Такие частицы могут обладать свойством поверхностного плазмонного резонанса [13], однако их концентрации недостаточно для видимых изменений оптических свойств поверхности.

Таким образом, при воздействии лазерного излучения на поверхности Ag изначально формируются отдельные наночастицы шарообразной формы. Далее при увеличении температуры их концентрация значительно возрастает, что приводит к их слипанию и образованию из агломерировавшихся наночастиц некоторых кластеров

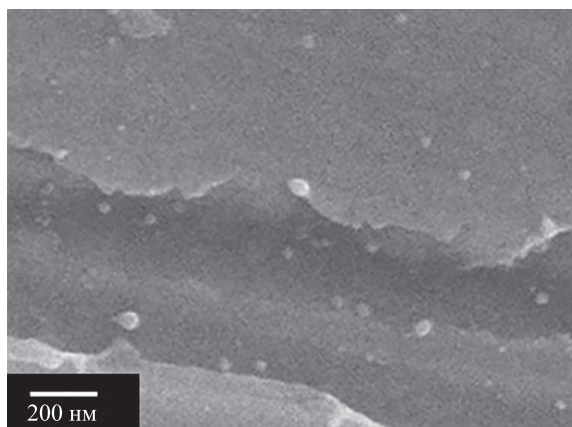


Рис. 7. СЭМ-снимки модифицируемой поверхности серебра при значении энергии в импульсе 0,04 мДж и расстоянии между импульсами 50 мкм

Fig. 7. SEM images of the modified silver surface at a pulse energy value of 0.04 mJ and a pulse distance of 50 μm

неправильной формы. Можно заметить, что в зависимости от рельефных особенностей образующиеся блоки имеют различный вид — на выступающих частях поверхности, образованных застывшими выплавами материала, происходит более плотное хаотичное спекание. Таким образом, наноструктурные элементы распределяются по поверхности металла неравномерно, что вероятно приводит к неравномерности конечного наблюдаемого микроцвета.

Заключение

В результате проведенных исследований выявлено, что после лазерного воздействия на серебро при режимах, позволяющих достигнуть температур выше температуры кипения материала, на поверхность осаждаются наночастицы разного размера, которые в результате агрегирования образуют поверхностную наноструктуру. Изменения рельефа поверхности наблюдаются и в области за пределами зоны обработки. Таким образом, при модификации поверхности путем сканирования по двум осям, на формируемый нанорельеф также влияют осаждаемые частицы из последующих линий сканирования, если расстояние между ними меньше зоны разлета.

Выполнено сравнение морфологии поверхности при сканировании по одной и двум координатным осям и определена взаимосвязь между формируемой морфологией и методом сканирования. Равномерные наноструктуры, отмеченные в областях 1 и 2 для единичных треков, наблюдаются во впадинах рельефа поверхности, обработанной при сканировании по двум осям. Хаотически расположенные наноструктуры в виде агломерированных наночастиц, соответствующие областям 3–8, преимущественно наблюдаются на выступающих частях поверхности. Данное распределение наноструктур может быть результатом наложения области с градиентным изменением цвета (области 3–8) на области непосредственного лазерного воздействия. Можно предположить, что различное распределение наноструктурных элементов по поверхности определяет неравномерный цвет поверхности на микроуровне, который в совокупности влияет на результирующий цвет. Это позволяет получить новые данные о процессе формирования цвета, так как ранее подобные поверхностные структуры исследовались как набор отдельных наночастиц. В продолжении работы интерес представляет химическая, термическая и механическая устойчивость данных цветов во время эксплуатации, что является критически важными аспектами при рассмотрении перспектив внедрения данного метода окрасивания серебра в ювелирную промышленность.

Литература

References

- Kristensen A., Yang J.K.W., Bozhevolnyi S.I., Link S., Nordlander P., Halas N.J., Mortensen N.A. Plasmonic colour generation // *Nature Reviews Materials*. 2017. V. 2. N 1. P. 16088. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.88>
- Lee T., Jang J., Jeong H., Rho J. Plasmonic- and dielectric-based structural coloring: from fundamentals to practical applications // *Nano Convergence*. 2018. V. 5. N 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40580-017-0133-y>
- Duempelmann L., Casari D., Luu-Dinh A., Gallinet B., Novotny L. Color rendering plasmonic aluminum substrates with angular symmetry // *ACS Nano*. 2015. V. 9. N 12. P. 12383–12391. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05710>
- Tan S.J., Zhang L., Zhu D., Goh X.M., Wang Y.M., Kumar K., Qiu C.-W., Yang J.K.W. Plasmonic color palettes for photorealistic printing with aluminum nanostructures // *Nano Letters*. 2014. V. 14. N 7. P. 4023–4029. <https://doi.org/10.1021/nl501460x>
- Wang Y., Ren F., Ding T. Generation of high quality, uniform and stable plasmonic colorants via laser direct writing // *Advanced Optical Materials*. 2020. V. 8. N 12. P. 2000164. <https://doi.org/10.1002/adom.202000164>
- Guay J.M., Lesina A.C., Côté G., Charron M., Poitras D., Ramunno L., Berini P., Weck A. Laser-induced plasmonic colours on metals // *Nature Communications*. 2017. V. 8. N 1. P. 16095. <https://doi.org/10.1038/ncomms16095>
- Cheng F., Gao J., Luk T.S., Yang X. Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. N 1. P. 11045. <https://doi.org/10.1038/srep11045>
- Andreeva Y.M., Luong V.C., Lutoshina D.S., Medvedev O.S., Mikhailovskii V.Yu., Moskvina M.K., Odintsova G.V., Romanov V.V., Shchedrina N.N., Veiko V.P. Laser coloration of metals in visual art and design // *Optical Materials Express*. 2019. V. 9. N 3. P. 1310–1319. <https://doi.org/10.1364/ome.9.001310>
- Odintsova G.V., Vlasova E.A., Andreeva Y.M., Moskvina M.K., Krivonosov A.S., Gorbunova E.V., Pankin D.V., Medvedev O.S., Sergeev M.M., Shchedrina N.N., Lutoshina D.S., Veiko V.P. High-resolution large-scale plasmonic laser color printing for jewelry applications // *Optics Express*. 2019. V. 27. N 3. P. 3672–3681. <https://doi.org/10.1364/oe.27.003672>
- Tillack M.S., Blair D.W., Harilal S.S. The effect of ionization on cluster formation in laser ablation plumes // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. N 3. P. 390–403. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/3/028>
- Boutinguiza M., Comesaña R., Lusquinos F., Riveiro A., del Val J., Pou J. Production of silver nanoparticles by laser ablation in open air // *Applied Surface Science*. 2015. V. 336. P. 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.193>
- Olson J., Dominguez-Medina S., Hoggard A., Wang L.-Y., Chang W.-S., Link S. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44. N 1. P. 40–57. <https://doi.org/10.1039/c4cs00131a>
- Boken J., Khurana P., Thatai S., Kumar D., Prasad S. Plasmonic nanoparticles and their analytical applications: A review // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2017. V. 52. N 9. P. 774–820. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1312427>
- Tanabe I., Tatsuma T. Plasmonic manipulation of color and morphology of single silver nanospheres // *Nano Letters*. 2012. V. 12. N 10. P. 5418–5421. <https://doi.org/10.1021/nl302919n>
- Ма С., Чжэн К., Чэнь И. Свойства, применения и методы получения наносеребра // *Международный студенческий научный вестник*. 2018. № 6. С. 180.
- Guay J.M., Walia J., Côté G., Poitras D., Variola F., Berini P., Weck A. Effect of ps-laser repetition rate on colour rendition, nanoparticle morphology and surface chemistry on silver // *Optical Materials Express*. 2019. V. 9. N 2. P. 457–468. <https://doi.org/10.1364/ome.9.000457>
- Kristensen A., Yang J.K.W., Bozhevolnyi S.I., Link S., Nordlander P., Halas N.J., Mortensen N.A. Plasmonic colour generation. *Nature Reviews Materials*, 2017, vol. 2, no. 1, pp. 16088. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.88>
- Lee T., Jang J., Jeong H., Rho J. Plasmonic- and dielectric-based structural coloring: from fundamentals to practical applications. *Nano Convergence*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 1. <https://doi.org/10.1186/s40580-017-0133-y>
- Duempelmann L., Casari D., Luu-Dinh A., Gallinet B., Novotny L. Color rendering plasmonic aluminum substrates with angular symmetry. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, no. 12, pp. 12383–12391. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05710>
- Tan S.J., Zhang L., Zhu D., Goh X.M., Wang Y.M., Kumar K., Qiu C.-W., Yang J.K.W. Plasmonic color palettes for photorealistic printing with aluminum nanostructures. *Nano Letters*, 2014, vol. 14, no. 7, pp. 4023–4029. <https://doi.org/10.1021/nl501460x>
- Wang Y., Ren F., Ding T. Generation of high quality, uniform and stable plasmonic colorants via laser direct writing. *Advanced Optical Materials*, 2020, vol. 8, no. 12, pp. 2000164. <https://doi.org/10.1002/adom.202000164>
- Guay J.M., Lesina A.C., Côté G., Charron M., Poitras D., Ramunno L., Berini P., Weck A. Laser-induced plasmonic colours on metals. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 16095. <https://doi.org/10.1038/ncomms16095>
- Cheng F., Gao J., Luk T.S., Yang X. Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 11045. <https://doi.org/10.1038/srep11045>
- Andreeva Y.M., Luong V.C., Lutoshina D.S., Medvedev O.S., Mikhailovskii V.Yu., Moskvina M.K., Odintsova G.V., Romanov V.V., Shchedrina N.N., Veiko V.P. Laser coloration of metals in visual art and design. *Optical Materials Express*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 1310–1319. <https://doi.org/10.1364/ome.9.001310>
- Odintsova G.V., Vlasova E.A., Andreeva Y.M., Moskvina M.K., Krivonosov A.S., Gorbunova E.V., Pankin D.V., Medvedev O.S., Sergeev M.M., Shchedrina N.N., Lutoshina D.S., Veiko V.P. High-resolution large-scale plasmonic laser color printing for jewelry applications. *Optics Express*, 2019, vol. 27, no. 3, pp. 3672–3681. <https://doi.org/10.1364/oe.27.003672>
- Tillack M.S., Blair D.W., Harilal S.S. The effect of ionization on cluster formation in laser ablation plumes. *Nanotechnology*, 2004, vol. 15, no. 3, pp. 390–403. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/3/028>
- Boutinguiza M., Comesaña R., Lusquinos F., Riveiro A., del Val J., Pou J. Production of silver nanoparticles by laser ablation in open air. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 336, pp. 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.193>
- Olson J., Dominguez-Medina S., Hoggard A., Wang L.-Y., Chang W.-S., Link S. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, no. 1, pp. 40–57. <https://doi.org/10.1039/c4cs00131a>
- Boken J., Khurana P., Thatai S., Kumar D., Prasad S. Plasmonic nanoparticles and their analytical applications: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2017, vol. 52, no. 9, pp. 774–820. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1312427>
- Tanabe I., Tatsuma T. Plasmonic manipulation of color and morphology of single silver nanospheres. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 10, pp. 5418–5421. <https://doi.org/10.1021/nl302919n>
- Ma X., Zheng K., Chen Y. Properties, applications and methods of obtaining nano-silver. *Mezhdunarodnyj studencheskij nauchnyj vestnik*, 2018, no. 6, pp. 180. (in Russian)
- Guay J.M., Walia J., Côté G., Poitras D., Variola F., Berini P., Weck A. Effect of ps-laser repetition rate on colour rendition, nanoparticle morphology and surface chemistry on silver. *Optical Materials Express*, 2019, vol. 9, no. 2, pp. 457–468. <https://doi.org/10.1364/ome.9.000457>

Авторы

Authors

Морозова Анастасия Алексеевна — студент, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, se57895979100, <https://orcid.org/0000-0003-2329-1288>, aamorozova@itmo.ru

Anastasia A. Morozova — Student, Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, se57895979100, <https://orcid.org/0000-0003-2329-1288>, aamorozova@itmo.ru

Капустина Ульяна Александровна — студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0001-8520-5579>, kapustinaulya@yandex.ru

Лутошина Дарья Сергеевна — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57205656692](https://orcid.org/0000-0003-3741-5819), <https://orcid.org/0000-0003-3741-5819>, ld3282@itmo.ru

Романова Галина Викторовна — кандидат технических наук, директор института лазерных технологий, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 37036063100](https://orcid.org/0000-0001-9581-4290), <https://orcid.org/0000-0001-9581-4290>, gvromanova@itmo.ru

Ulyana A. Kapustina — Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0001-8520-5579>, kapustinaulya@yandex.ru

Daria S. Lutoshina — Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57205656692](https://orcid.org/0000-0003-3741-5819), <https://orcid.org/0000-0003-3741-5819>, ld3282@itmo.ru

Galina V. Romanova — PhD, Director of the Laser Technologies Institute, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 37036063100](https://orcid.org/0000-0001-9581-4290), <https://orcid.org/0000-0001-9581-4290>, gvromanova@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 24.05.2024
Одобрена после рецензирования 29.07.2024
Принята к печати 25.09.2024

Received 24.05.2024
Approved after reviewing 29.07.2024
Accepted 25.09.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»