

飞秒激光辐照二硫化钨的超快动态响应及时域整形调制

王凯 孙靖雅 潘昌基 王飞飞 张可 陈治成

Ultrafast dynamic response and temporal shaping modulation of tungsten disulfide irradiated by femtosecond laser

Wang Kai Sun Jing-Ya Pan Chang-Ji Wang Fei-Fei Zhang Ke Chen Zhi-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 205201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210737

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210737>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

烧蚀对强脉冲离子束在聚合物材料中能量沉积的影响

Influence of ablation on energy deposition in polymer material under irradiation of intense pulsed ion beam

物理学报. 2020, 69(11): 115202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200212>

飞秒激光脉冲能量累积优化对黑硅表面形貌的影响

Femtosecond laser pulse energy accumulation optimization effect on surface morphology of black silicon

物理学报. 2017, 66(6): 067902 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067902>

高能质子在散裂靶中的能量沉积计算与实验验证

Calculation and verification for energetic proton energy deposition in spallation target

物理学报. 2021, 70(5): 052401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201504>

强脉冲离子束辐照金属材料烧蚀产物特性分析

Characteristics of metal ablation product by intense pulsed ion beam irradiation

物理学报. 2017, 66(5): 055202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.055202>

基于光纤中超短脉冲非线性传输机理与特定光谱选择技术的多波长飞秒激光的产生

Generation of multi-wavelength femtosecond laser pulse based on nonlinear propagation of high peak power ultrashort laser pulse in single-mode fiber and spectral selectivity technology

物理学报. 2018, 67(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181026>

不同散射介质对飞秒脉冲激光传输特性影响研究

Influence of different scattering medium on propagation characteristics to femtosecond laser pulses

物理学报. 2019, 68(19): 194207 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190430>

飞秒激光辐照二硫化钨的超快动态响应及时域整形调制*

王凯 孙靖雅[†] 潘昌基 王飞飞 张可 陈治成

(北京理工大学机械与车辆学院, 激光微纳制造研究所, 北京 100081)

(2021年4月18日收到; 2021年5月21日收到修改稿)

飞秒激光加工作为一种高效可控的调制手段, 其辐照所引起的材料电离可以对激光脉冲在材料内部的能量传递和沉积产生重要影响, 进而调控材料的表面形貌和化学组分. 因此, 本文重点研究了飞秒激光辐照二硫化钨的烧蚀特性并利用等离子体模型对辐照过程中材料的超快响应以及能量的传递、吸收进行计算分析. 研究发现, 烧蚀坑的深度和直径均展现出先快速增长再趋于稳定的变化规律, 并且理论计算与实验结果符合. 揭示了飞秒激光烧蚀二硫化钨的机制, 辐照初期材料内部会产生大量自由电子并形成致密等离子体区域, 导致材料表面反射和内部吸收的显著增加. 两个增强效应共同影响激光能量的注入和沉积, 使得大量入射能量沉积在近表面浅层区域, 并且激光通量增加时烧蚀坑的扩张出现饱和趋势. 此外, 利用时域整形双脉冲序列烧蚀二硫化钨, 通过调节脉冲延迟在保持烧蚀深度不变的情况下, 在双脉冲延迟为 0.7 ps 时得到最优化的最小烧蚀坑直径. 研究结果有助于激光调制二氧化钨在光催化方面的应用研究.

关键词: 飞秒激光, 时域整形, 烧蚀, 能量沉积

PACS: 52.38.Mf, 61.82.Fk, 81.16.-c, 61.80.Az

DOI: 10.7498/aps.70.20210737

1 引言

二硫化钨作为一种典型的层状过渡金属硫化物, 由于其材料特性优异, 因而在气体检测^[1]、光催化^[2]、光电探测^[3]、超快激光的产生^[4]以及生物医疗^[5]等方面均有广泛的应用前景. 研究过程中发现, 通过调制二硫化钨的结构尺寸、表面形貌及物理化学性质能够有效地调节原始材料的光电响应^[6]、光催化效率^[7]以及光致发光^[8]等特性, 从而提高和优化二硫化钨基器件的性能. 因此, 寻求一种高效可控的调制方法能够有效地推动二硫化钨在实际器件中的应用.

随着飞秒激光加工技术的不断发展, 利用飞秒激光对材料成型成性的研究层出不穷. 基于飞秒激

光与材料之间的非线性、非平衡作用, 通过调节材料在烧蚀早期的状态能够有效地实现表面形貌的调控和改性, 因此飞秒激光加工技术表现出了机械加工或者长脉冲激光难以比拟的优势^[9], 在微纳结构制备及材料表面性质调制等方面展现出了良好的发展前景^[10]. 近年来, 飞秒激光也被尝试用于层状过渡金属硫化物的修饰以获得减薄的少层、单层或更好的器件性能^[11–13]. 但是所报道的大多基于激光辐照能量或激光辐照时间的调节^[14], 且对于二硫化钨这种性能优良的新材料, 关于飞秒激光与其之间的相互作用和烧蚀机理研究较少.

因此, 本文首先在较大的激光通量范围内研究了飞秒激光单脉冲辐照二硫化钨的烧蚀特性, 然后结合等离子体模型对激光辐照过程中电子动态演化过程、材料的光学响应, 以及激光强度的分布进

* 国家自然科学基金 (批准号: 11704028, 51975054) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sjy@bit.edu.cn

行了计算和分析. 此外, 为了调制烧蚀坑的形貌, 还通过时域整形的方式获得延迟时间可调的双脉冲序列, 在一定能量范围进行了烧蚀实验, 并得到了烧蚀直径对于脉冲延迟的一致性变化规律. 本文的研究成果对于进一步认识飞秒激光与二硫化钨相互作用机理具有重要的意义, 并为二硫化钨的性质优化和器件性能的提升提供了一种可行的技术方法.

2 飞秒激光烧蚀实验

本实验采用的 Ti: Sapphire 激光器, 其输出的激光脉冲宽度为 140 fs, 中心波长为 800 nm, 重复频率为 1 kHz, 激光平均能量在 0—50 mW 范围内连续可调. 利用机械剥离的方式从原始二硫化钨晶体上分离得到待加工的薄膜, 准直后的激光脉冲经过物镜聚焦后垂直入射到薄膜表面. 利用脉冲整形装置 (pulse shaper) 对激光器输出的单脉冲在时间域上进行重整后, 可得到能量比可调节的双脉冲. 整形后子脉冲的脉冲宽度为 70 fs, 脉冲序列的延迟可调范围为 0—4 ps.

3 理论模型

为了计算飞秒激光辐照二硫化钨过程中材料与激光的相互作用, 采用经典的单速率方程描述激光辐照二硫化钨引发的载流子产生:

$$\frac{\partial n_e(t, r, z)}{\partial t} = P(I) + \beta(I) n_e(t, r, z) - \frac{n_e(t, r, z)}{\tau_c}, \quad (1)$$

其中 t, r, z 分别表示激光入射材料表面后的时间, 距离辐照中心的距离和距离材料上表面的深度; $n_e(t, r, z)$ 为自由电子密度; $P(I), \beta(I)$ 分别代表材料的单光子电离项和碰撞电离项; τ_c 为载流子弛豫时间. 考虑到激光脉冲辐照期间, 碰撞电离和载流子复合对于整体载流子密度的影响较小^[15], 因此方程 (1) 中的碰撞电离项和载流子弛豫项可以忽略.

$P(I)$ 可以根据文献 [16] 计算得到. 其中 I 为激光源项, 即激光在材料内部的强度分布, 本文采用高斯分布的激光束作为辐照光源, 因此 I 可表示为

$$I(t, r, z) = \frac{2F}{\sqrt{\pi/\ln 2} t_p} [1 - R(t, r)] \times \exp\left[-\frac{r^2}{r_0^2} - (4 \ln 2) \left(\frac{t}{t_p}\right)^2 - \int_0^z \alpha(t, r, z) dz\right], \quad (2)$$

其中 F 为激光通量, 通过能量计测量获得; t_p 为激光脉宽; r_0 为光斑半径; $R(t, r)$ 和 $\alpha(t, r, z)$ 表示与材料电离程度相关的表面反射率和总吸收系数.

在激光辐照过程中, 材料的光学性质会随着电离程度的加剧而改变, 激光辐照后二硫化钨的复介电函数方程 ε 可以写为^[17]

$$\varepsilon = \left[1 + (\varepsilon_{\text{un}} - 1) \frac{N_{\text{ev}} - n_e(t, r, z)}{N_{\text{ev}}}\right] - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1 + i \frac{1}{\omega \tau_c}}, \quad (3)$$

其中, ε_{un} 表示未激发材料的原始介电常数; N_{ev} 表示二硫化钨价带电子数; τ_c 表示自由电子弛豫时间, 可以根据文献 [18] 进行计算; ω 和 ω_p 分别为激光频率和等离子体频率, ω_p 随着自由电子密度的变化而变化^[19].

电离材料的光学响应可从二硫化钨的复介电函数方程推导得到.

1) 表面反射率:

$$R(t, r) = \frac{[n_0(t, r, 0) - 1]^2 + k^2(t, r, 0)}{[n_0(t, r, 0) + 1]^2 + k^2(t, r, 0)}. \quad (4)$$

2) 吸收系数:

$$\alpha_h(t, r, z) = \frac{2\omega k(t, r, z)}{c}, \quad (5)$$

其中, n_0 和 k 分别为材料复折射率 n 的实部和虚部, 分别表示二硫化钨的正折射率和消光系数. 复折射率 n 与复介电函数 ε 之间满足关系:

$$n = \sqrt{\varepsilon} = n + ik, \quad (6)$$

当材料中的自由电子被飞秒激光激发电离后, 激光能量的注入也会引起电子系统的加热, 这会对电子温度 T_e 产生影响:

$$c_e n_e(t, r, z) \frac{\partial T_e(t, r, z)}{\partial t} = \alpha_h(t, r, z) I(t, r, z), \quad (7)$$

其中 c_e 为电子热容, 这里按照经典方法处理取值为 $1.5k_B$, k_B 为玻尔兹曼常数; $T_e(t, r, z)$ 表示电子温度.

一般认为, 当电离材料的等离子体频率随能量的注入达到激光频率时, 该处的材料会发生烧蚀. 此时, 材料的自由电子密度达到一个临界阈值, 即临界电子密度^[18]:

$$n_{\text{cr}} = \frac{4\pi^2 c^2 m_e \varepsilon_0}{\lambda^2 e^2}. \quad (8)$$

根据这一临界阈值, 可以通过理论计算得到飞秒激光辐照二硫化钨表面得到的烧蚀坑形貌和尺寸信息. 具体相关参数参见表 1.

表 1 模型中用到相关参数
Table 1. Parameters used in the model.

参数	符号	取值
禁带宽度/eV	E_g	1.35
正折射率	n	4.0
消光系数	k	0
价带电子数/cm ³	N_{ev}	1.44×10^{23}
光斑半径/ μm	r_0	3.5
激光通量/(J·cm ⁻²)	F	0.5—4.0
激光脉宽/fs	t_p	140
激光波长/nm	λ	800

4 结果与讨论

4.1 单脉冲辐照下二硫化钨的超快动态响应

飞秒激光脉冲经物镜 (放大 10 倍, $NA = 0.3$) 聚焦后垂直入射到二硫化钨薄膜表面, 图 1 为激光辐照后二硫化钨表面形成的烧蚀坑形貌, 其中图 1(a1)—(f1) 为共聚焦显微镜扫描得到的强度图像, 而图 1(a2)—(f2) 则展示了不同激光通量辐照后的三维烧蚀坑形貌演化. 激光脉冲在二硫化钨表面产生了圆形的材料去除, 从图 1 可以看到, 烧蚀坑的径向尺寸的变化具有通量依赖特性, 并且随着激光通量的增大, 在烧蚀坑的中心出现了较为明显的下陷, 如图 1(d1)—(f1) 所示.

图 2 是根据共聚焦显微镜测量的结果提取得到的烧蚀坑深度以及直径随着激光通量的演化关系. 从图 2 可以看出, 在通量较小时烧蚀坑在径向和深度方向上的增大都较为迅速, 但结构尺寸的增大速率在通量继续增大时逐渐放缓, 这暗示了二硫化钨在对于激光的烧蚀响应中存在一定的饱和或者屏蔽现象.

为了探究这种增速放缓产生的原因, 利用等离子体模型对激光辐照二硫化钨过程中材料的超快响应和能量的沉积进行分析. 图 3 为激光辐照后二硫化钨材料内部自由电子的分布情况, 利用通量为 0.54 J/cm^2 , 1.56 J/cm^2 和 3.90 J/cm^2 的激光分别辐照二硫化钨, 随着激光通量的增大, 材料内部由电离产生的自由电子浓度也不断提高. 这种不

同通量辐照所形成的自由电子增加和浓度上的差异是可以预见的, 但有趣的是, 不同激光通量下材料电离所形成等离子体区域的扩张却展现出相似的演化规律: 高浓度自由电子区域 (致密区) 的扩

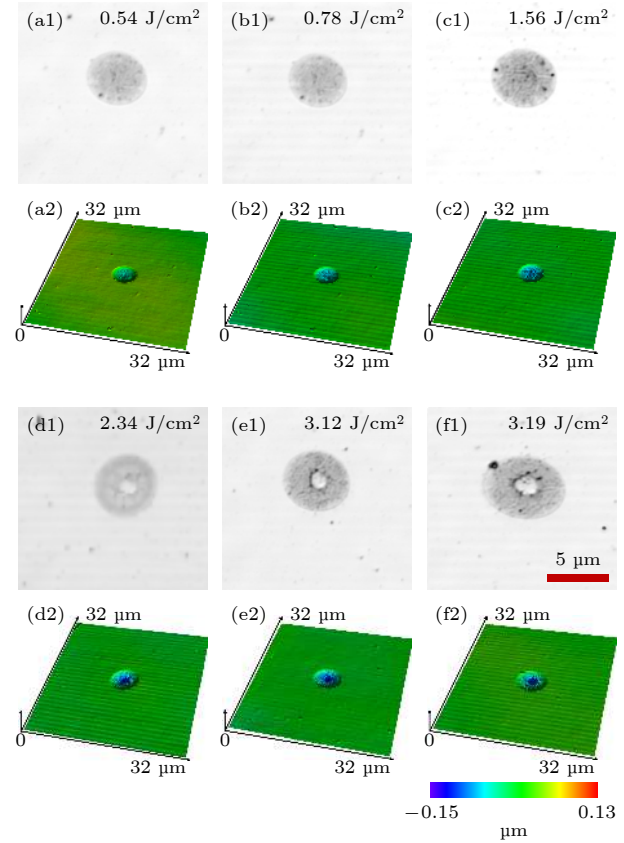


图 1 不同激光通量辐照二硫化钨的烧蚀坑形貌 (a1)—(f1) 为共聚焦激光强度图; (a2)—(f2) 为共聚焦三维形貌

Fig. 1. Morphologies of ablation crater of tungsten disulfide (WS_2) irradiated at different laser fluence: (a1)—(f1) Intensity images and (a2)—(f2) 3D morphologies captured by confocal microscope.

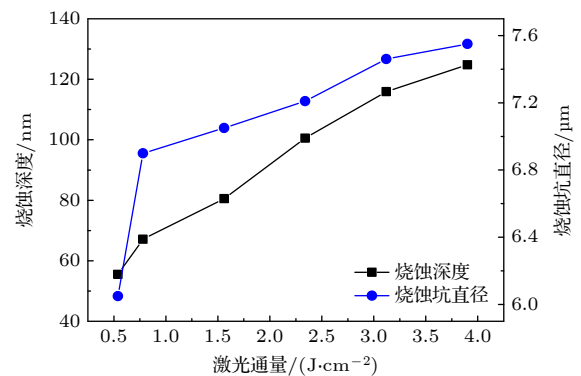


图 2 烧蚀深度及直径对激光通量的依赖关系

Fig. 2. Ablation depth and diameter as the function of laser fluence.

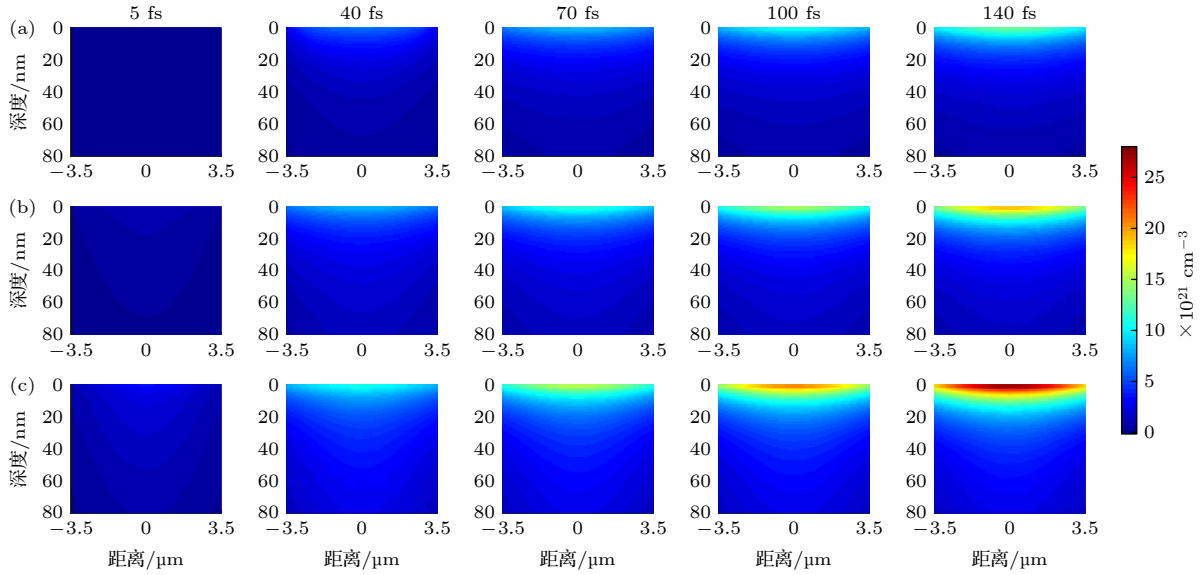


图 3 激光辐照后二硫化钨材料内部自由电子在时间和空间的分布情况 (a) 0.54 J/cm^2 ; (b) 1.56 J/cm^2 ; (c) 3.90 J/cm^2
 Fig. 3. Distribution of free electron inside WS_2 after irradiation: (a) 0.54 J/cm^2 ; (b) 1.56 J/cm^2 ; (c) 3.90 J/cm^2 .

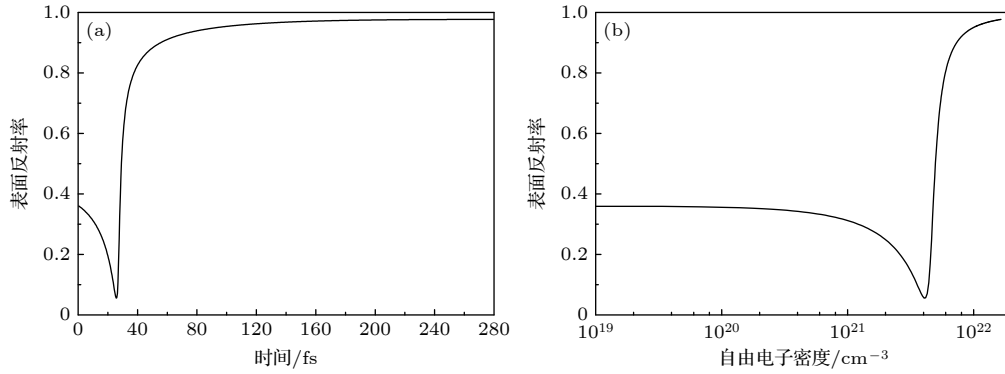


图 4 激光辐照后二硫化钨表面反射率的动态变化 ($F = 0.54 \text{ J/cm}^2$) (a) 随时间的变化; (b) 随自由电子密度的变化
 Fig. 4. Evolution of surface reflectivity of irradiated WS_2 ($F = 0.54 \text{ J/cm}^2$): (a) Evolution with time; (b) evolution with the increase of free electron density.

张同时发生在直径和深度方向,但是致密区的自由电子剧烈增加都发生在材料近表面的浅层区域.这意味着在激光烧蚀二硫化钨的过程中,受辐照区域在极短时间内会电离产生大量自由电子并形成致密区,而在致密区的扩张过程中,表面以下的浅层区域能够获得更多的能量从而发生更为剧烈的电离.

考虑到材料的光学性质对于激光能量的传递和沉积的重要影响,因此对于激光辐照后的材料光学特性动态变化进行了追踪.以激光通量为 0.54 J/cm^2 的情况为例,激光辐照后二硫化钨表面反射率的时间演化如图 4(a) 所示.可以看到,激光脉冲辐照早期二硫化钨的表面反射率并没有发生明显变化,但是当表层区域的自由电子密度迅速提

升后(图 4(b)),材料表面的反射率在经历了一个短暂的快速下降后明显增大.当激光强度达到峰值能量(峰值能量位于 140 fs 处)时,材料反射率由初始的 0.36 提高至 0.97 以上,这意味着随着二硫化钨电离程度的加剧,激光脉冲在材料表面处的反射会大大增强,从而导致激光脉冲的后续部分无法有效地注入二硫化钨.

飞秒激光辐照过程中,激光能量在材料内部的沉积主要通过电子系统的热化实现,而电子的热化程度与材料的吸收系数是密切相关的.根据方程 (3) 和 (5) 可知,材料对于激光能量的吸收是随着电离材料内部的电子系统状态而时刻变化的.如图 5 所示,激光脉冲辐照二硫化钨以后,随着自由电子密度的迅速上升,材料的吸收系数发生了突

变. 在激光强度达到峰值时材料的吸收系数相比于初始状态增大了 3 倍, 反映了激光脉冲向材料内部传递的过程中材料对于激光能量吸收的显著增大, 这意味着激光的穿透深度会明显降低, 并导致入射材料内部的激光能量被大量地沉积在近表面的浅层区域.

为了更深入研究激光辐照过程中激光的传递

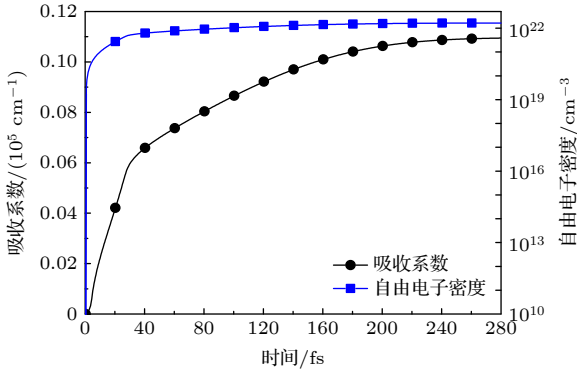


图 5 激光辐照后二硫化钨表面中心位置吸收系数和自由电子密度随激光注入时间的变化 ($F = 0.54 \text{ J/cm}^2$)

Fig. 5. Evolution of absorption coefficient and the free electron density in the central region of irradiated WS_2 ($F = 0.54 \text{ J/cm}^2$).

和沉积, 对激光辐照后的二硫化钨内部激光强度分布进行了计算, 图 6(a) 清晰地展示了辐照中心处激光强度随时间的演化情况. 通过图 6(b) 可以发现, 激光脉冲刚刚进入材料时其强度依旧保持高斯分布, 这是由于材料的吸收系数依旧维持在较低水平, 激光强度在传播方向上满足朗伯-比尔定律, 随着距离表面的深度成指数衰减. 而随着表层材料的电离, 1 nm 深度处激光强度有着较为明显的提升, 如图 6(c) 所示, 这是由于表面反射率下降所引起的有效入射能量增加所导致的. 同时可以看到, 相比于浅层的激光强度, 材料内部更深处的激光强度有着明显的衰减, 这意味着在深度方向上的传播过程中更多的入射能量被浅层材料所吸收. 而当激光脉冲峰值能量辐照二硫化钨时, 如图 6(d) 所示, 1 nm 处的激光强度仅为原始激光强度的 5% 左右, 这意味着激光脉冲的峰值能量几乎被电离后的二硫化钨全反射, 因此无法有效地作用于二硫化钨的激发和材料去除. 综合考虑表面浅层的能量沉积和激光脉冲的高斯分布的影响, 飞秒激光辐照后的二硫化钨烧蚀坑截面呈现出如图 1 所示的中心下陷

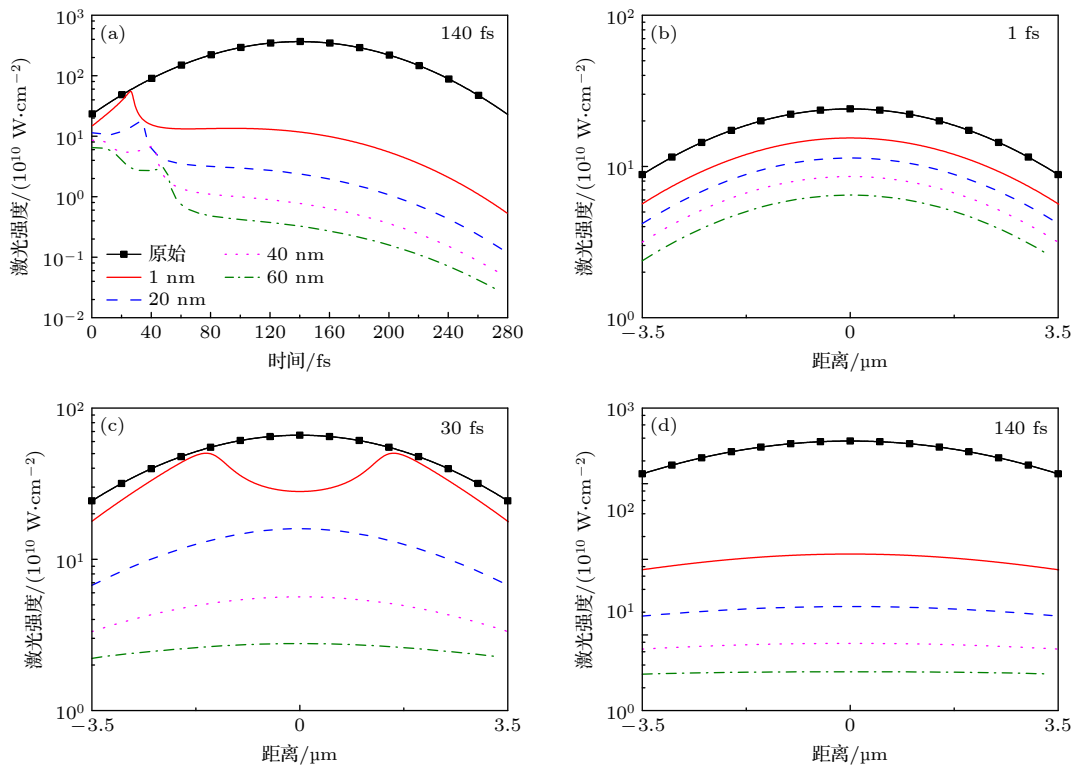


图 6 辐照后二硫化钨内部激光强度分布 ($F = 0.54 \text{ J/cm}^2$) (a) 辐照中心区域激光强度; (b)–(d) 分别为 1, 30, 140 fs 时二硫化钨内部的激光强度分布

Fig. 6. Distribution of laser intensity inside the irradiated WS_2 ($F = 0.54 \text{ J/cm}^2$): (a) laser intensity of the central irradiated region as the function of time; (b)–(d) distribution of laser intensity inside WS_2 at 1, 30, and 140 fs, respectively.

的高斯形貌. 有趣的是, 在图 6(c) 中 1 nm 处的激光强度径向分布曲线出现了下凹, 这是由于局部材料电离程度差异所导致的光学响应动态变化, 从而导致了有效入射激光强度空间分布的重整.

前面提到, 当致密等离子体区域的等离子体振荡频率 ω_p 达到激光频率 ω 时, 可以认为该微区处的材料发生了烧蚀. 因此可以根据临界电子密度烧蚀判据结合等离子体模型计算得到的自由电子密度对烧蚀深度进行模拟和预测, 结果如图 7 所示. 通过对比可以看出模型计算得到的烧蚀深度数值和实验测量值所表现出的变化趋势一致, 且两者之间有着较好的吻合.

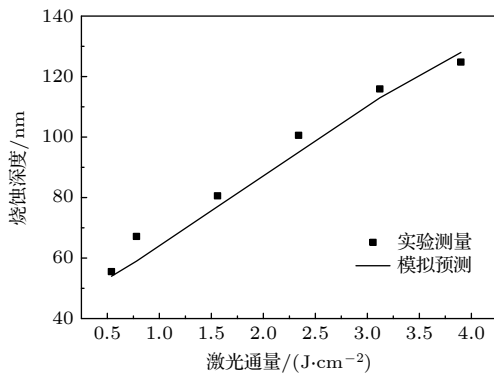


图 7 烧蚀深度计算值与实验测量值的对比

Fig. 7. Comparison of ablation depth between the calculated and experimental measurements.

4.2 时域整形脉冲对于烧蚀直径的调制

飞秒激光烧蚀材料时, 激光脉冲会导致材料的性质或者结构形貌发生改变. 而采用时域整形双脉冲对材料进行调制的过程中, 由于前置脉冲对于材料原始状态或者表面结构的重构, 会严重地影响后续脉冲与材料之间的相互作用, 从而对材料去除^[20]、表面结构^[21,22]或者激光辐照区域材料性质^[23]产生显著改变.

将飞秒激光单脉冲通过时域整形得到能量比为 1:1 的双脉冲序列, 经物镜 (放大倍数 20 倍, $NA = 0.45$) 聚焦后同样垂直入射二硫化钨表面, 可得到如图 8 中尺寸统计的烧蚀坑形貌. 从图 8(a) 烧蚀坑直径的统计结果可以看到, 在 0.92 J/cm^2 的激光通量辐照下, 烧蚀坑的径向尺寸随脉冲延迟的增大而变化, 并在 0.7 ps 时出现了极小值. 而烧蚀深度并没有因为脉冲延迟的改变而出现明显的变化 (图 8(b)), 仍然在 17 nm 左右振荡, 因此可以认为双脉冲序列调制过程中烧蚀深度并没有发生改变.

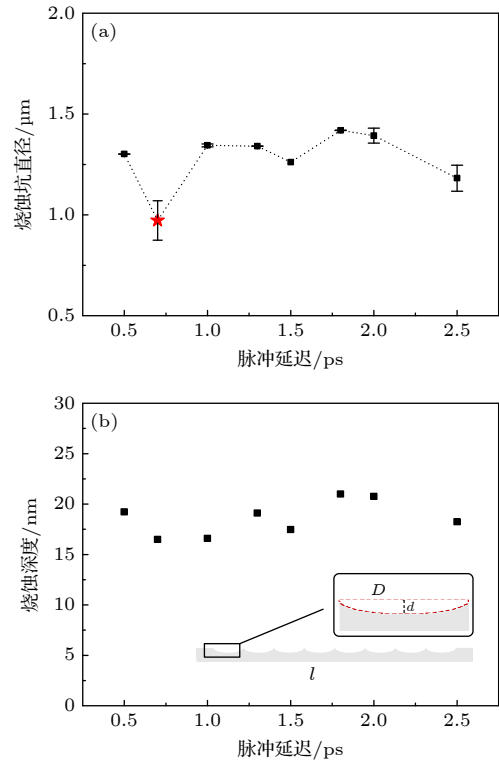


图 8 双脉冲序列调制二硫化钨表面形貌 (a) 烧蚀坑直径; (b) 烧蚀深度, 激光总通量为 0.92 J/cm^2 , 子脉冲能量比 1:1

Fig. 8. Modulated surface morphology of WS_2 by double-pulse train: (a) Crater diameter; (b) ablation depth, the total fluence is 0.92 J/cm^2 and the sub-pulse energy ratio is 1:1.

在之前对于二硫化钨性质调制研究过程中发现, 激光辐照后的区域表面会形成二硫化钨/三氧化钨异质结构, 这能够有效地提升不同能级之间的载流子传输并减缓光生电荷对的复合, 进而提高原始二硫化钨的光电流密度和光催化性能^[7]. 因此, 提高单位面积二硫化钨上有效作用范围能够显著地提高材料的催化性能. 有效作用面积和截面上烧蚀坑所连接形成的截面曲线相关, 截面曲线的总长度 L 和烧蚀坑的直径 D 、截面长度 l 以及烧蚀坑深度 d 之间满足关系:

$$L = l + (\pi - 2) \frac{ld}{D}. \quad (9)$$

通过分析不难看出, 由于烧蚀深度 (纳米量级) 在双脉冲序列调制过程中基本不变, 且相比于烧蚀坑直径 (微米量级) 的变化较小, 截面曲线总长度 L 是与烧蚀直径 D 成负相关, 这意味着相似条件下, 调节双脉冲序列的脉冲延迟能够有效地减小烧蚀直径, 从而提高截面总长度以增大有效作用表面的尺寸.

如图9所示, 调节双脉冲的总通量进行烧蚀并对烧蚀坑直径进行统计, 结果表明不同通量下烧蚀坑直径对于脉冲延迟的依赖特性是一致的, 均在0.7 ps时出现了烧蚀坑直径的最小值. 这意味着, 通过合理地调节双脉冲的脉冲延迟, 能够在保持烧蚀深度不变的情况下获得更小的烧蚀直径. 同时, 随着激光通量的增大, 双脉冲序列所形成的烧蚀坑直径也经历了先快速增大后减缓的变化过程, 这与单脉冲烧蚀的结果是一致的.

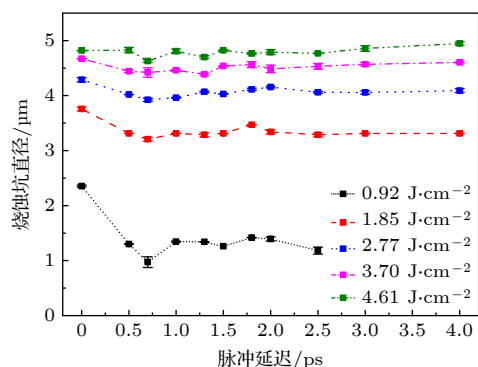


图9 双脉冲序列调制二硫化钨烧蚀坑直径对于脉冲延迟的依赖特性

Fig. 9. Dependence of pulse delay on crater diameter in the modulation of WS_2 by double-pulse train.

5 结论

本文通过实验研究了飞秒激光单脉冲及双脉冲序列辐照二硫化钨薄膜的烧蚀坑演化规律, 结合等离子体模型计算并分析单脉冲辐照过程中激光能量的注入及沉积过程. 此外, 还通过调节双脉冲序列延迟实现了对烧蚀坑直径的有效调控, 从而调控二硫化钨有效作用面积, 对提高材料的性能有积极影响. 主要得到以下结论:

1) 激光辐照二硫化钨所得到的烧蚀坑, 其尺寸扩张随着激光通量的增大呈现先快速增大后减缓逐渐趋于稳定的变化趋势;

2) 通过计算结果可知, 电离后的二硫化钨会阻碍激光脉冲在表面的有效入射和深度方向上的传播, 并在表面以下浅层区域沉积大量能量;

3) 双脉冲序列辐照二硫化钨时, 改变脉冲延迟烧蚀深度几乎不变, 且在0.7 ps附近存在烧蚀坑直径的最小值, 对于材料的去除和催化等应用具有重要意义.

参考文献

- [1] Afzal A M, Iqbal M Z, Dastgeer G, Nazir G, Muntaz S, Usman M, Eom J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 39524
- [2] Sang Y, Zhao Z, Zhao M, Hao P, Leng Y, Liu H 2015 *Adv. Mater.* **27** 363
- [3] Liu Y, Huang W, Chen W, Wang X, Guo J, Tian H, Zhang H, Wang Y, Yu B, Ren T-L 2019 *Appl. Surf. Sci.* **481** 1127
- [4] Wang C, Liu J, Zhang H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 188101 (in Chinese) [王聪, 刘杰, 张晗 2019 *物理学报* **68** 188101]
- [5] Rahman M S, Hasan M R, Rikta K A, Anower M 2018 *Opt. Mater.* **75** 567
- [6] Zhang C, Wang S, Yang L, Liu Y, Xu T, Ning Z, Zak A, Zhang Z, Tenne R, Chen Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 243101
- [7] Ma S, Zeng L, Tao L, Tang C Y, Yuan H, Long H, Cheng P K, Chai Y, Chen C, Fung K H 2017 *Sci. Rep.* **7** 1
- [8] Venkatakrishnan A, Chua H, Tan P, Hu Z, Liu H, Liu Y, Carvalho A, Lu J, Sow C H 2017 *ACS Nano* **11** 713
- [9] Phillips K C, Gandhi H H, Mazur E, Sundaram S 2015 *Adv. Opt. Photonics* **7** 684
- [10] Jiang L, Wang A, Li B, Cui T, Lu Y 2018 *Light Sci. Appl.* **7** 17134
- [11] Xu C, Jiang L, Li X, Li C, Shao C, Zuo P, Liang M, Qu L, Cui T 2020 *Nano Energy* **67** 104260
- [12] Zuo P, Jiang L, Li X, Tian M, Xu C, Yuan Y, Ran P, Li B, Lu Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 39334
- [13] Lu J, Lu J H, Liu H, Liu B, Chan K X, Lin J, Chen W, Loh K P, Sow C H 2014 *Acs Nano* **8** 6334
- [14] Alrasheed A, Gorham J M, Tran Khac B C, Alsaffar F, DelRio F W, Chung K H, Amer M R 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 18104
- [15] Sundaram S, Mazur E 2002 *Nature Mater.* **1** 217
- [16] Vaidyanathan A, Mitra S, Narducci L, Shatas R 1977 *Solid State Commun.* **21** 405
- [17] Petrakakis E, Tsididis G, Stratakis E 2019 *Phys. Rev. B* **99** 195201
- [18] Jiang L, Tsai H L 2005 *Int. J. Heat Mass Transf.* **48** 487
- [19] Fox M 2009 *Optical Properties of Solids* (Beijing: Science Press) pp155–156 (in Chinese) [Fox M 2009固体的光学性质 (注释版) (北京: 科学出版社) 第155—156页]
- [20] Zhao X, Shin Y C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 111907
- [21] Höhm S, Rosenfeld A, Krüger J, Bonse J 2013 *Appl. Surf. Sci.* **278** 7
- [22] Hernandez-Rueda J, Götte N, Siegel J, Soccio M, Zielinski B, Sarpe C, Wollenhaupt M, Ezquerro T A, Baumert T, Solis J 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 6613
- [23] Zhao M, Hu J, Jiang L, Zhang K, Liu P, Lu Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 1

Ultrafast dynamic response and temporal shaping modulation of tungsten disulfide irradiated by femtosecond laser^{*}

Wang Kai Sun Jing-Ya[†] Pan Chang-Ji Wang Fei-Fei
Zhang Ke Chen Zhi-Cheng

(*Laser Micro/Nano Fabrication Laboratory, School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 18 April 2021; revised manuscript received 21 May 2021)

Abstract

Femtosecond laser treatment has been widely used for modulating different kinds of materials as a convenient and efficient approach. In the process of laser modulation, the ionization caused by femtosecond laser irradiation may significantly affect the propagation and energy deposition of laser pulse inside the material, and thus finally influencing the surface morphology and optimizing the material properties. In this work, the ablation of WS₂ is conducted in a wide range of laser fluence by single pulse. With the increase of injected energy, the expansion of craters goes through a process from rapid growth to stabilization both in the direction of diameter and in the depth direction. And a plasma model is proposed to track the dynamic response of the excited material and the transfer and deposition of the laser energy in the irradiation of WS₂. The calculated results reveal that a great number of free electrons will generate after the incidence of laser pulse and leads the dense plasma zone to form. In this zone, the reflection on the surface and the absorption inside of WS₂ are both enhanced due to the rapid increase of free electron density, which affects the injection and deposition of laser energy, thus resulting in the deposition of most energy in the shallow area below the surface. With the increasing of the laser fluence, the majority of laser energy is deposited on the surface of WS₂, which leads the ablation crater to reach the saturation state. Meanwhile, a double-pulse train generated by temporal shaping is utilized to modulate the diameter of craters. By adjusting the pulse delay, the smallest diameter of the crater can be obtained at 0.7 ps. The results pave the way for potential applications of the effective method in controlling the material removal and improving the catalytic performance of pristine WS₂.

Keywords: femtosecond laser, temporal shaping, ablation, energy deposition

PACS: 52.38.Mf, 61.82.Fk, 81.16.-c, 61.80.Az

DOI: [10.7498/aps.70.20210737](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210737)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704028, 51975054).

[†] Corresponding author. E-mail: sjy@bit.edu.cn