

一阶回转曲线图谱法及其在 HfO_2 基铁电薄膜极化翻转行为研究中的应用

石志鑫 周大雨 李帅东 徐进 Uwe Schröder

First-order reversal curve diagram and its application in investigation of polarization switching behavior of HfO_2 -based ferroelectric thin films

Shi Zhi-Xin Zhou Da-Yu Li Shuai-Dong Xu Jin Uwe Schröder

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127702 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210115

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210115>

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

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

氧空位缺陷对 PbTiO_3 铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO_3 ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

HfO_2 基铁电场效应晶体管读写电路的单粒子翻转效应模拟

Single-event-upset effect simulation of HfO_2 -based ferroelectric field effect transistor read and write circuits

物理学报. 2020, 69(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200123>

基于光场一阶关联的时域成像

Temporal imaging based on first-order field correlation

物理学报. 2019, 68(10): 104202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190184>

柔性无机铁电薄膜的制备及其应用

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(21): 217708 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201365>

透射光学系统像平面一阶散射光照度分布规律研究

The research on the illumination distribution law of the first-order scattered light in the focal plane of transmission optical system

物理学报. 2017, 66(4): 044201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.044201>

一阶回转曲线图谱法及其在 HfO_2 基铁电薄膜极化翻转行为研究中的应用*

石志鑫¹⁾ 周大雨^{1)†} 李帅东¹⁾ 徐进²⁾ Uwe Schröder³⁾

1) (大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (大连东软信息学院, 大连 116023)

3) (NaMLab 研究所, 德累斯顿 01187)

(2021 年 1 月 18 日收到; 2021 年 3 月 9 日收到修改稿)

铁电材料的极化翻转特性是铁电存储器实现“0, 1”信息读写的物理基础, 因此极化翻转的稳定性直接决定器件的服役可靠性. 在交变电场循环载荷下, HfO_2 基新型铁电薄膜存在唤醒 (wake-up)、疲劳 (fatigue) 和极化翻转电流峰分裂 (split-up) 等极化翻转不稳定现象, 严重制约了其在铁电存储器中的实际应用. 探明极化翻转行为复杂演变的微观机制, 从而提出优化稳定性的可行措施是目前工作的重难点, 但是基于传统测试手段的研究难以解决上述问题. 一阶回转曲线图谱法被誉为迟滞系统研究中的“指纹鉴定”, 已在磁性材料特征参数演变规律的解析中得到成功应用. 本文首先介绍一阶回转曲线图谱法的基本原理和实现方法, 接着以 Si 掺杂 HfO_2 铁电薄膜为实验对象, 利用该方法获得了薄膜内电畴极化翻转特征临界场的分布密度随外场加载历史的演变, 为理解铁电材料的极化翻转行为提供了重要的微观物理机理信息.

关键词: 一阶回转曲线图谱法, 铁电薄膜, 二氧化铪, 极化翻转

PACS: 77.80.Fm, 77.80.-e, 77.55.fp

DOI: 10.7498/aps.70.20210115

1 引言

1920 年法国人 Valasek 发现了罗息盐在外加电场下的极化翻转行为^[1], 自此开启了铁电体研究的历史. 铁电体的本质特征是在特定温度范围内存在自发极化, 自发极化至少有两个可能的取向, 且取向在外加电场的作用下可以改变^[1]. 铁电体的极化强度 (P) 与外电场 (E) 之间呈现非线性关系, 这种非线性关系被绘制成 P - E 电滞回线, 并且电滞回线通常被作为材料是否为铁电体的判据^[2]. 人们常借用电畴的概念来说明铁电体的极化机制, 电畴发生翻转和回转时的电场分别表示为 E 和 E_r , 根据经典铁电物理学定义: 矫顽场 $E_c = (E - E_r) / 2$,

表示电滞回线的宽窄, 反映材料内电畴自身翻转的难易程度; 内偏场 $E_{\text{bias}} = (E + E_r) / 2$, 表示电滞回线沿电场轴的位移, 反映电畴翻转受材料内缺陷电荷和界面状态等非本征因素的影响程度. 铁电材料是重要的信息功能材料^[3], 近年来相关的器件应用研究主要集中在非易失铁电存储器领域, 使用钙钛矿结构的锆钛酸铅 (PZT) 薄膜材料制备的铁电随机存储器 (FeRAM) 具有读写速度快、功耗低、抗辐射等优点, 已经实现工业化生产. 但是 PZT 薄膜存在明显的尺寸效应, 即需要较大的薄膜厚度才能维持铁电性质; 同时该材料与 CMOS 集成电路工艺兼容性差, 目前的技术还难以在高深宽比的三维纳米结构中实现薄膜的均匀生长制备. 上述问题造成 FeRAM 生产成本高、记忆单元的集成密度

* 国家自然科学基金 (批准号: 51972037) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhoudayu@dlut.edu.cn

低,严重阻碍了器件的大规模推广应用.非易失铁电存储器的发展提出了开发新型铁电薄膜材料的迫切需求.

HfO₂基铁电薄膜是一种新型二元铁电材料,它兼具无铅、原子层沉积制备工艺成熟、优秀的Si基CMOS集成工艺兼容性、维持铁电性质的物理厚度超薄(< 10 nm)等显著优点.2011年,Böscke等^[4]首次报道了Si掺杂HfO₂薄膜的铁电和反铁电性质.此后,HfO₂基铁电薄膜因其优异特性迅速成为电子功能材料的研究热点,人们陆续报道了铁电性质的晶体结构起源^[5]、多种掺杂体系^[6-8]以及多种薄膜制备技术^[6,7,9,10]等.然而大量研究表明,在电场循环加载下HfO₂基铁电薄膜的极化翻转行为具有诸如电滞回线唤醒^[11](wake-up)、疲劳^[12](fatigue)和饱和极化翻转电流峰劈裂^[13,14](split-up)等复杂演变过程,严重制约了新材料应用于铁电存储器时工作条件的选择和器件的可靠性.探明影响极化翻转稳定性的微观机制并提出可行的改善措施是当前的研究热点和难点.电滞回线(*P-E*)和极化翻转电流曲线(*I-E*)是当前通用的材料铁电性质表征手段,但通过这两种曲线形状演变的解析仅能得到材料的宏观累积响应,难以确定到底是材料本征属性(对应于 E_c 的变化)还是内部缺陷电荷分布和界面状态等非本征因素(对应于 E_{bias} 的变化)在外场作用下发生了改变,从而导致极化翻转行为的复杂演变.而一阶回转曲线(FORC)图谱法能够准确获得材料内各微区的矫顽场(E_c)和内偏场(E_{bias})的数值统计和分布范围,并区分 E_c 和 E_{bias} 变化对极化响应的贡献分量,有助于深入理解极化翻转行为演变的微观机制.FORC图谱法首先于1999年被用于地质样品的研究^[15],随后在磁性材料的微观磁滞特征解析中展现独特优势,90年代至今国内外的大量研究^[16-19]表明该方法可以灵敏地反映不同材料内磁性颗粒的种类、尺寸和磁畴状态,直观地确定磁性颗粒间的交互作用和矫顽力分布.2002年法国Cima等^[20]首次报道了PZT铁电厚膜材料极化翻转特性的FORC图谱法实验研究,随后罗马尼亚Stancu教授课题组^[21-26]于2003—2010年间发表了Ba(Zr, Ti)O₃和PZT陶瓷及薄膜的FORC图谱测试结果.研究表明该方法可以准确获得材料内各微区的矫顽场(E_c)和内偏场(E_{bias})的数值统计和分布范围,及

统计分布随材料微观组织结构变化以及在施加外场加载前后的演变规律,还可明显区分可逆和不可逆极化贡献及其演变;根据各微区 E_c 和 E_{bias} 统计分布的演变解析出电极界面屏蔽、缺陷电荷迁移、畴壁钉扎和纳米尺度的印迹效应等影响材料宏观极化翻转响应的内在物理机理.最近,Schenk等^[13]利用FORC图谱法对Sr掺杂HfO₂铁电薄膜的极化翻转行为进行了研究,确认极化翻转电流峰分裂(split-up)现象是因为在薄膜内的部分微区建立了内偏场,否定了之前提出的部分电畴矫顽场增大的猜想,这进一步证明了FORC图谱法是研究铁电材料极化翻转行为微观机制的有力工具.

基于此,本文首先介绍FORC图谱法的基础理论和测试原理,随后利用该方法对Si掺杂HfO₂铁电薄膜在交变电场循环加载下的极化翻转行为进行研究,分析宏观电滞回线形状演变的微观机制.本文研究结果有助于推广FORC图谱法在铁电材料研究中的应用,加深对HfO₂基新型铁电薄膜材料极化行为的认识,从而促进该材料尽早实现在铁电存储器等器件当中的实际应用.

2 Preisach 模型

经典Preisach模型是FORC图谱法的理论基础,该模型以无穷多个迟滞算子为基本的组成单元,输入和输出呈现多分支非线性关系.如图1(a)所示,铁电材料中具有相同自发极化响应 P_s 的电畴单元对应于Preisach模型中的基本迟滞算子,其中 α 和 β 分别对应于翻转场 E 和回转场 E_r ,模型规定 $\alpha \geq \beta$.每个电畴单元具有以下特性:当输入电场单调递增时,极化响应沿a-b-c-d-e路线进行;当输入电场单调递减时,极化响应沿e-d-f-b-a路线进行.可以发现,电畴单元的极化响应 $P_{\alpha\beta}[E(t)]$ 只有 $+P_s$ 和 $-P_s$ 两个输出值,具体取何值不仅取决于输入电场 $E(t)$ 与特征场强 α 和 β 的大小关系,而且与输入的历史路径有关.

铁电材料是由具有不同 α 和 β 特征值的大量电畴单元构成的集合体.如图1(b)所示, n 个电畴单元对外电场 $E(t)$ 输入的响应并行叠加可得到材料的总极化响应输出 $P(E)$.数学表达式如下:

$$P(E) = \iint_{\alpha \geq \beta} \mu(\alpha, \beta) P_{\alpha\beta}[E(t)] d\alpha d\beta, \quad (1)$$

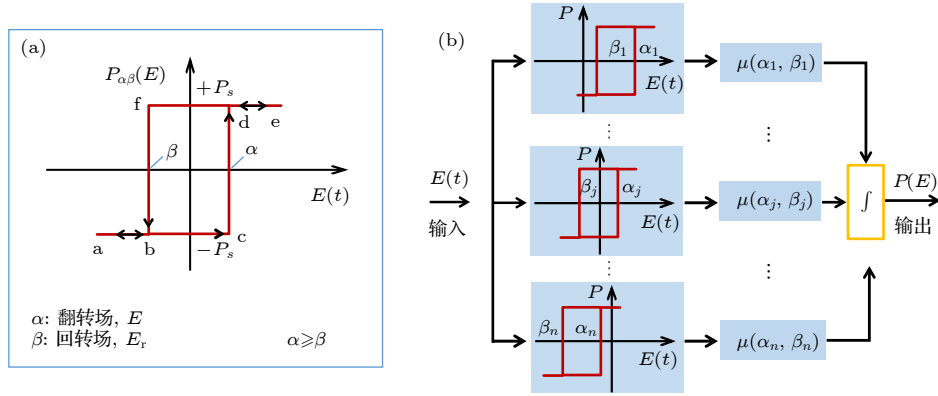


图 1 以铁电材料为例的 Preisach 模型示意图 (a) 电畴单元对外电场的极化翻转响应; (b) 材料对外电场的总极化响应

Fig. 1. Schematic diagrams of Preisach model for ferroelectric materials: (a) Polarization switching response of a domain element to applied electric field; (b) total polarization switching response of materials to applied electric field.

其中, $\mu(\alpha, \beta)$ 表示具有特征场强 α 和 β 的电畴单元对总极化响应的贡献度, 该加权函数也被称作 Preisach 密度函数 (density function).

3 一阶回转曲线图谱法的测试原理

研究各电滞单元对外电场响应的时效规律, 进而理解宏观极化翻转行为复杂演变的微观机制, 关键在于求 Preisach 密度函数 $\mu(\alpha, \beta)$, 即确定两个特征临界场 E 和 E_r 的统计分布规律. 确定 Preisach 密度函数最经典、最简单的实验方法是 FORC 图谱法.

首先对待测铁电薄膜电容器进行常规电滞回线 (P - E) 预测试, 确定达到饱和极化的电场值 $\pm E_{\text{sat}}$ 作为 FORC 测试的电场边界条件; 随后进行电压-电容 (C - V) 曲线测试和准静态 I - V 曲线测试至击穿以得到铁电薄膜的相对介电系数 (ϵ_r) 和电容短路后的测试电路电阻 R , 由此确定测试电路的时间常数 τ_{RC} ($\tau_{\text{RC}} = R \cdot C = R \cdot \epsilon_0 \epsilon_r A / t$), 其中 A 为电容的电极面积, t 为铁电薄膜厚度. 实验时注意根据待测试电容的实际电极面积 A 及时修正 τ_{RC} . FORC 测试是在 $\pm E_{\text{sat}}$ 之间对样品施加 N 个 (N 值等于预设的回转电场数量) 斜率相等的三角波脉冲电压, 相邻两个电压点的时间间隔 Δt 由电路时间常数 τ_{RC} 限定, 需要根据实测样品的不同适时调整. N 个 FORC 测试对应的电压-极化翻转电流数值采集点总数为 $N^2 + 2N$, 采样速率 R_s 由仪器的信号采集数据上限决定.

具体测试过程如下: 首先施加电场 E_{sat} 使铁电材料正向饱和极化, 接着沿主电滞回线单调卸载电

压至某一预设回转电场值 E_r , 再次加载电场回到 E_{sat} , 改变 E_r 重复该过程直至 E_r 从 E_{sat} 取值到 $-E_{\text{sat}}$, 如图 2(a) 所示. 记录 E_r 上升至 E_{sat} 段的极化响应 P_{FORC} 曲线 (图 2(b) 红线部分), 该 P_{FORC} 曲线不仅与实时变化的输入翻转场 E 有关, 同时还取决于回转电场 E_r 的取值. E_r 从 $+E_{\text{sat}}$ 逐渐减小至 0 再反向增大到 $-E_{\text{sat}}$ 的过程中, 所测得的极化响应 P_{FORC} 曲线将由只包含 E 和 E_r 均大于 0 的电畴单元的贡献、逐渐过渡到包括 E 和 E_r 从正到负所有取值的全部电畴单元的贡献, 这样就为分离解析具有不同特征临界场强的电畴单元的响应提供了可能. 对实测的 P_{FORC} 曲线数据点进行二次多项式拟合, 进而利用公式

$$\rho(E_r, E) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_{\text{FORC}}(E_r, E)}{\partial E_r \partial E} \quad (2)$$

可以得到各电畴的翻转场 E 和回转场 E_r 的统计分布函数 $\rho(E_r, E)$. 对比 (1) 式和 (2) 式可知, $\rho(E_r, E)$ 对应于 Preisach 模型中的权重函数 $\mu(\alpha, \beta)$, 也被称为 FORC 密度. 在 E 和 E_r 构成的二维坐标系下, $\rho(E_r, E)$ 函数的几何解释为投影在图 2(c) 中灰色三角形区 (边界由 $\pm E_{\text{sat}}$ 限定) 内的 FORC 密度等值线图, 图中的点 (E, E_r) 与具有不同特征临界场强值的电畴单元一一对应, 该图被称为 FORC 图谱或翻转密度图谱. 利用公式 $E_c = (E - E_r) / 2$ 和 $E_{\text{bias}} = (E + E_r) / 2$, 可将分布函数转换为矫顽电场 (E_c) 和内偏场 (E_{bias}) 的函数并进行作图, 以直观地获得薄膜内微区的矫顽场和内偏场的统计分布规律. 值得注意的是, FORC 测试也可以从负向饱和极化开始, 测试电压基准点的选取并不会影响最终得到的 FORC 图谱的形状 [27].

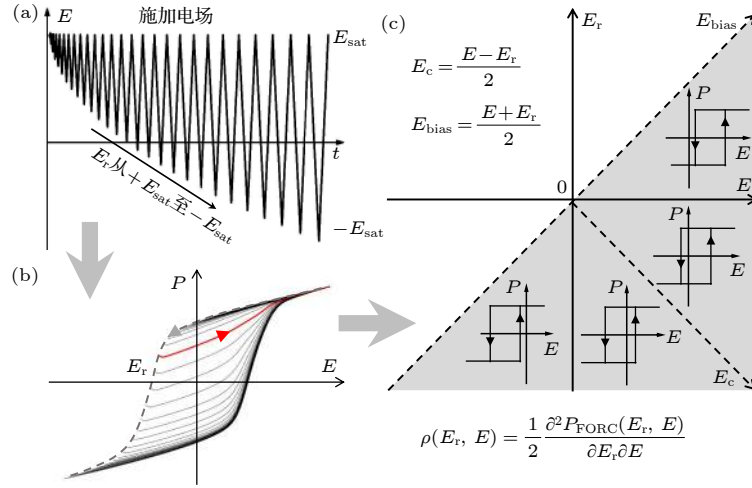


图 2 铁电材料的一阶回转曲线测试方法和一阶回转曲线测试图谱获得原理示意 (a) 施加的扫描电场, 回转场 E_r 从正向饱和电场 (E_{sat}) 逐渐过渡到负向饱和电场 ($-E_{sat}$); (b) P - E 一阶回转曲线示意图; (c) 计算得到的实验 Preisach 密度的几何解释 (灰色部分)

Fig. 2. Outline of first-order reversal curve (FORC) measurement method for ferroelectric materials and approach of getting FORC diagram: (a) Sweep of the reversal field (E_r) from positive saturation electric field (E_{sat}) to negative saturation electric field ($-E_{sat}$); (b) schematic of the measured P - E first-order reversal curves; (c) geometric interpretation of calculated experimental Preisach density (the gray area).

4 FORC 图谱法用于 Si 掺杂 HfO_2 铁电薄膜极化翻转行为的研究实例

本示例中以 Si 掺杂量为 5 mol% 的 HfO_2 (Si: HfO_2) 铁电薄膜电容器作为研究对象, 其金属-绝缘体-金属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构电容器的构成为 Pt (50 nm)/TiN (10 nm)/Si: HfO_2 (10 nm)/TiN (10 nm). 其中, TiN 底、顶电极和 Si: HfO_2 铁电薄膜均使用原子层沉积工艺制备, 然后使用热蒸发法在 TiN 顶电极上沉积 50 nm 厚的 Pt 电极点阵以进行电学性能测试, 样品的详细制备工艺参见文献 [14]. 采用加装了 4225-RPM 远端放大器模组和 4225-PMU 超快 I - V 模组的 Keithley 4200-SCS 半导体特征分析仪, 对上述样品 ($\epsilon_r \approx 42$) 选用直径 200 μm 的电极测试点, 根据已有的 P - E 电滞回线测试结果将电场边界值 E_{sat} 设置为 3.5 MV/cm. 测试前先将直径 450 μm 测试点循环加载至击穿作为底电极使用. 如图 3(a) 所示, 测试时使用探针将测试仪与待测试点和被击穿测试点相连, 测试电路可被看作由待测试点的电容和一个电阻组成的 RC 串联电路. 如图 3(b) 所示, 为获得电容短路后的测试电路电阻 R , 将两个直径 450 μm 的被击穿测试点串联进行 I - V 曲线测试, 可得实测电路的短路电阻 $R = R_1/2 = 227.5 \Omega$. 随

后利用小信号电压为 75 mV, 10 kHz 的脉冲对直径 200 μm 的测试点进行 C - E 曲线测试, 测试所得最大电容值为 1.76 nF, 如图 3(c) 所示. 根据公式 $\tau_{RC} = R \cdot C = R \cdot \epsilon_0 \epsilon_r A / t$ 确定测试电路的时间常数 $\tau_{RC} = 227.5 \times 1.76 (\Omega \cdot \text{nF}) = 0.4 \mu\text{s}$. 考虑到测试回路中可能存在接触电阻、TiN 电极电阻和导线电阻, 最终选取 FORC 相邻测试点的时间间隔 $\Delta t = 8.3 \mu\text{s}$, 相应的电压加载速度为 14 V/ms (对应于宏观 P - E 曲线的测试频率 1 kHz), 以采样速率 $R_s = 5 \times 10^8 / \text{s}$ 执行 60 个 FORC 测试.

接着利用 MathWorks MATLAB 软件对采集到的样品瞬态电流响应 I 进行积分得到极化响应 P , 对于第 i 个测试点:

$$P(i) = P(i-1) + \frac{\Delta t}{A} \cdot \left(\frac{I(i-1) + I(i)}{2} \right),$$

$$i = 2, 3, \dots, n_{\text{total}}. \quad (3)$$

规定 $P(i=1)$ 为 0. 利用软件自带的加权移动平均法对积分得到的极化强度响应 $P(i)$ 数据进行平滑处理以消除噪声, 采用二次多项式函数对平滑后的曲线进行拟合, 公式为 $P_{\text{polyfit}}(E_r, E) = a_1 + a_2 \cdot E_r + a_3 \cdot E_r^2 + a_4 \cdot E + a_5 \cdot E^2 - a_6 \cdot E_r \cdot E$, 代入 (2) 式可得分布密度 $\rho(E_r, E) = -a_6/2$. 由此, 对分布密度函数作图得到 $\rho(E_r, E)$ - E_r - E 的三维坐标图和二维投影等值线图. 图 4 给出了经过 1 kHz, 3 MV/cm

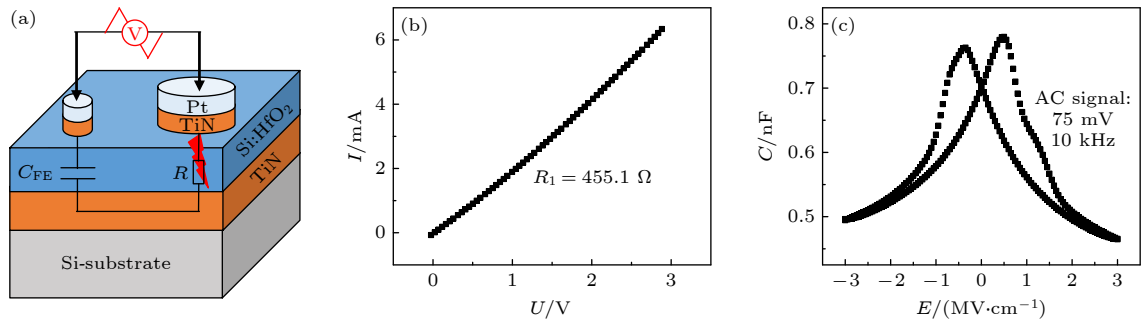


图 3 FORC 测试前期准备 (a) 测试电路示意图; (b) 两个电极直径 450 μm 的已击穿测试点的 I - V 曲线; (c) 直径 200 μm 测试点的小信号 C - E 特性曲线

Fig. 3. Preparation for FORC measurement: (a) Schematic of measurement circuit; (b) I - V curve of two broken-down test points with an electrode diameter of 450 μm ; (c) small signal C - E characteristic curve of a test point with an electrode diameter of 200 μm .

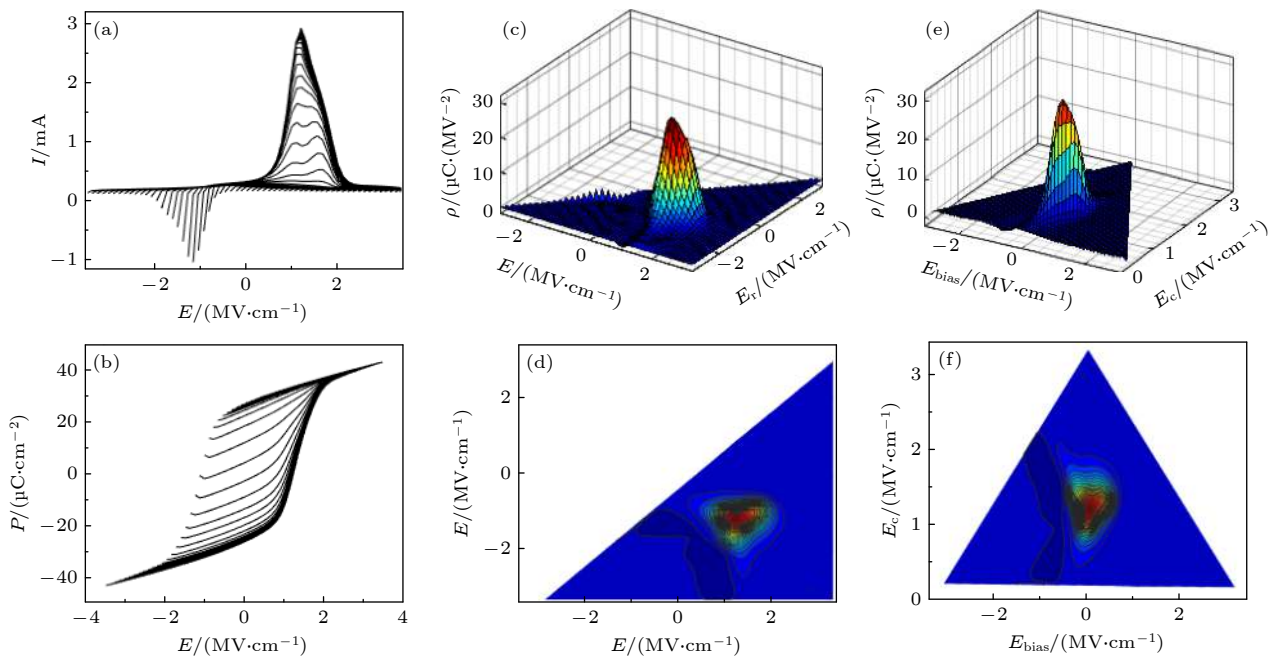


图 4 wake-up 处理后 Si 掺杂 HfO_2 铁电薄膜的 FORC 实测图 (a) 实际测得的 I - E 瞬态电流响应曲线; (b) 利用 Matlab 软件对瞬态电流 I 进行简单积分得到的 P - E 曲线; (c), (d) 以 E 和 E_r 为坐标的三维和二维分布密度图谱; (e), (f) 以 E_{bias} 和 E_c 为坐标的三维和二维分布密度图谱

Fig. 4. FORC measurement of Si doped HfO_2 ferroelectric thin films after wake-up treatment: (a) Measured I - E transient current response curves; (b) P - E curves obtained by simple integration of transient current I by using MATLAB software; (c) three- and (d) two-dimensional diagrams of distribution density with E and E_r as coordinates; (e) three- and (f) two-dimensional diagrams of distribution density with E_{bias} and E_c as coordinates.

强电场循环加载 10^4 次 wake-up 处理后 Si:HfO₂ 铁电薄膜的实测 FORC 图谱, 图 4(a) 为实际测得的瞬态翻转电流 I - E 曲线, 图 4(b) 为利用 (3) 式积分得到的 P - E 电滞回线, 图 4(c) 和图 4(e) 分别为以 E - E_r 和 E_{bias} - E_c 为 x - y 坐标的三维分布密度图, 图 4(d) 和图 4(f) 分别是对应于图 4(c) 和图 4(e) 的二维投影等值线图。

与 PZT 等传统钙钛矿型铁电材料类似, HfO_2 基铁电薄膜同样具有显著的唤醒^[28] (wake-up) 和

疲劳^[29] (fatigue) 效应, 还有新发现的饱和极化翻转电流峰劈裂^[13,14] (split-up) 等效效应. 图 5 给出了 Si:HfO₂ 铁电薄膜在交变电场循环加载下 P - E 电滞回线和 I - E 瞬态电流曲线的演变过程, 可以清晰地看到 wake-up, fatigue 和 split-up 三种效应. 初始未极化样品的电滞回线在矫顽场处向内收缩呈“束腰”状, 并且正负矫顽场强度不一致; 对应的 I - E 曲线在正负电场方向均存在两个或多个极化翻转电流峰. 在 3 MV/cm, 1 kHz 的强场循环加载过

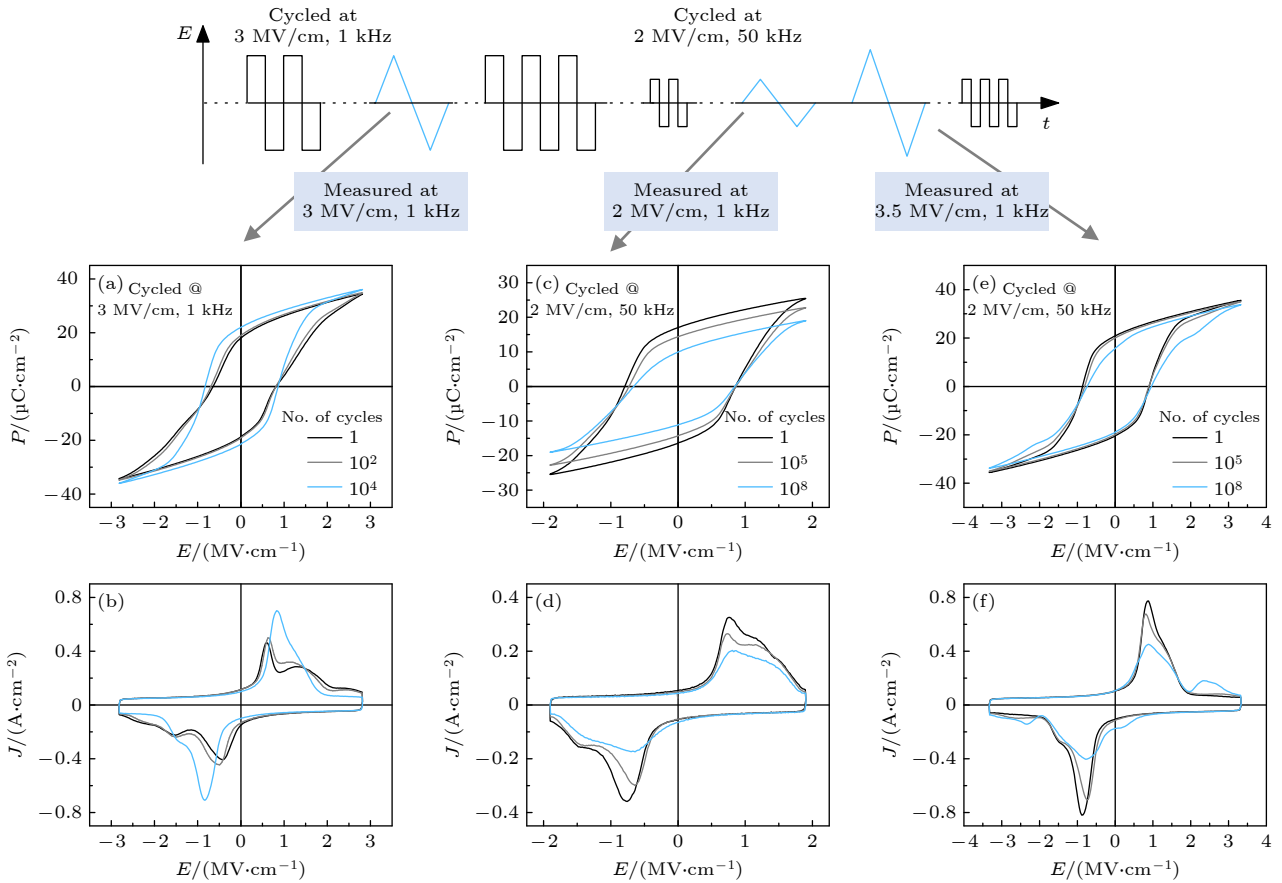


图 5 10 nm 厚 Si:HfO₂ 铁电薄膜在循环电场载荷下的 P - E 电滞回线和 I - E 瞬态电流曲线的演变 (a), (b) 初始未极化样品在 3 MV/cm, 1 kHz 电场循环加载下的 wake-up 效应; 对 wake-up 处理后的样品施加 2 MV/cm, 50 kHz 的循环电场, (c), (d) 在 2 MV/cm, 1 kHz 电场下测试观察到的 fatigue 效应, (e), (f) 在 3.5 MV/cm, 1 kHz 电场下测试观察到的 split-up 效应; 上方插图展示了具体的电场循环和测试顺序

Fig. 5. Evolution of P - E / I - E hysteresis loops of 10 nm thick Si:HfO₂ ferroelectric thin films subjected to bipolar electric field cycling. (a), (b) Wake-up effect observed for pristine sample subjected to 3 MV/cm and 1 kHz bipolar field cycling. For woken-up sample subjected to 2 MV/cm and 50 kHz, (c), (d) fatigue effect monitored by 2 MV/cm and 1 kHz field, (e), (f) split-up effect monitored by 3.5 MV/cm and 1 kHz field. Details of cycling and measurement sequences are shown on top of the figures.

程中, 电滞回线逐渐打开、变得饱满对称, 并伴随着剩余极化值 P_r 的增加和正负矫顽场强趋于一致; I - E 曲线中正向和负向的翻转电流峰不断靠近, 呈现合并为单峰的趋势, 初始未极化样品在低频强电场循环加载下出现的上述 P - E 和 I - E 曲线演变过程称之为 wake-up 效应^[11,30]. 如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 对经过 wake-up 处理的样品施加 2 MV/cm, 50 kHz 的低幅值高频循环电场, 如采用 1 kHz 的相同场强 (即 2 MV/cm) 监测 P - E / I - E 曲线的演变, 随着电场循环次数的增加可以观察到剩余和饱和极化强度均明显降低, 瞬态翻转电流峰的高度也显著下降, 即发生疲劳 (fatigue) 效应. 如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 同样是在上述的 2 MV/cm, 50 kHz 电场循环加载过程中, 如采用 3.5 MV/cm (1 kHz) 的强场进行监测, 可以发现饱和 P - E 电滞回线会

产生明显的扭曲变形现象, 相应地在饱和 I - E 曲线中正/负电场方向的单个翻转电流峰劈裂为两个峰. 在上述低幅值高频电场循环加载过程中, 铁电薄膜内只有部分电畴被反复翻转, 这种循环加载过程被称之为低场亚循环 (sub-cycling), 而被强场监测到的饱和极化翻转电流峰劈裂的现象被称为 split-up 效应^[31]. 如果对经过 wake-up 处理后的样品按幅值由高到低的降序依次施加多个低电场亚循环加载, 饱和极化翻转电流将由单峰劈裂为多个峰, 饱和 P - E 电滞回线的扭曲变形也更加明显^[13].

HfO₂ 基铁电薄膜的 wake-up 效应与掺杂元素种类和掺杂量^[31]、电极材料选择 (如 TiN/TaN)^[32] 和退火温度及气氛等制备工艺^[33-35] 密切相关. 这些因素决定了薄膜内缺陷的类型、数量及所带电荷的极性, 物相结构, 以及底/顶电极附近的界面状

态. 研究人员们基于外加循环电场对这些因素的影响提出了包括氧空位再分布、场致相变和退极化场演变等微观机制来解释 wake-up 效应. 其中, 氧空位再分布机制是指初始未极化 (pristine) 铁电薄膜样品的底/顶电极界面处及薄膜内分布不均的氧空位等带电缺陷形成内偏场 E_{bias} , 部分电畴被内偏场钉扎; 在外加循环电场的驱动下, 氧空位扩散迁移并重新分布, 使得内偏场 E_{bias} 减小, 被钉扎的电畴解钉扎并参与翻转, 从而在 $P-E$ 曲线演变中观察到剩余极化增加以及矫顽电场变化 [11,36–38]. 而场致相变是指样品中的非极性四方相在强电场循环加载过程中转变为极性正交相, 更多的电畴参与翻转导致矫顽场 E_c 变大和剩余极化值增加. 上述场致相变必然伴随着相对介电常数的减小 [36,39–42], 但根据 Lomenzo 等 [43] 对摩尔分数为 1.2% 和 1.6% 的 Si 掺杂 HfO_2 铁电薄膜测得的 $C-V$ 曲线可以发现, 经过 wake-up 循环后剩余极化增加了近 100%, 而在强电场循环加载后 $C-V$ 曲线最大场强处的介电常数只下降了约 4%; 另外, Hoffmann 等 [32] 和 Lomenzo 等 [44] 利用微点同步辐射 X 射线衍射测试仅在强电场循环加载后的薄膜微区观察到微弱的相结构变化, 这说明薄膜中并没有出现显著的场致相变, 从而排除了相变机制对 wake-up 效应的主导作用. 最近新提出的退极化场演变机制认为, 初始未极化样品中因有限的电荷屏蔽, 存在界面死层和极性相与非极性相混合而存在严重的退极化场, 在循环电场作用下铁电薄膜-电极界面处发生的电荷注入及俘获和界面死层的击穿均可以有效降低退极化场, 从而产生 wake-up 效应 [44,45]. 电荷注入、俘获及随后界面死层的击穿是不可逆的 [45], 但是 Schenk 等 [30] 和 Li 等 [14] 的研究发现, wake-up 后的样品经过低幅值高频电场的循环加载 (即 sub-cycling), $P-E$ 和 $I-E$ 曲线再次具有和初始未极化样品相近的形状 (参见本文图 5(e) 和图 5(f)), 这一现象很难用退极化场演变机制来解释. 关于疲劳和 split-up 效应, 有人认为是长时间电场循环加载导致薄膜内新生成了大量带电缺陷, 或者原有缺陷内电荷的俘获/去俘获, 内偏场的建立导致部分电畴被钉扎 [13,36]. 还有人认为是薄膜内各微区的矫顽电场 E_c 发生了分化, 部分区域的电畴形核被抑制, E_c 增大, 需要更高的外场驱动才能翻转 [30].

在以上人们提出的 wake-up、疲劳和 split-up 效应的微观机制解释中, 外加电场循环加载使

$P-E/I-E$ 曲线的形状发生复杂演变的原因既可能是薄膜内和电极界面处某些微区内偏场 (E_{bias}) 的减弱或增强, 从而使部分电畴解钉扎参与翻转、或被钉扎限制翻转; 也可能是部分电畴的矫顽场 (E_c) 出现了变化, 需要不同的外场驱动翻转. 采用传统测试方法得到的 $P-E$ 电滞回线和 $I-E$ 瞬态翻转电流曲线所反映的是材料在外场作用下的宏观累积响应, 无论是上述局部微区内偏场 (E_{bias}) 还是部分电畴矫顽场 (E_c) 的变化都可以导致 $P-E/I-E$ 曲线发生相似的变形, 因此仅通过对曲线形状的解析是难以区分究竟是 E_{bias} 和 E_c 哪一个的变化在起主导作用, 更无法辨别是否二者都在随外场加载发生改变. 而 FORC 图谱这一新颖的实验方法可以获得微区矫顽场和内偏场的统计分布随外场加载历史的动态演变, 从而揭示出宏观 $P-E/I-E$ 曲线形状发生复杂演变的主要作用机制.

图 6 给出了 Si 掺杂 HfO_2 铁电薄膜的 FORC 图谱 (第一行)、特征 $P-E/I-E$ 曲线 (第二行)、实测 $P-E/I-E$ 曲线 (第三行) 随电场循环加载历史的演变, 薄膜由初始未极化状态开始, 首先进行低频强电场 wake-up, 然后在高频低幅值电场循环下发生饱和极化翻转电流峰 split-up 现象, 最后再次进行低频强电场 wake-up. 可以看到, FORC 图谱中翻转密度分布区的数量、强度和 (E , E_r) 坐标位置随样品所经历的不同电场循环加载条件发生变化, 利用公式 $E_c = (E - E_r) / 2$ 和 $E_{\text{bias}} = (E + E_r) / 2$ 可得到相应 FORC 密度分布极值位置的矫顽场 E_c 和内偏场 E_{bias} . 如图 6(a) 所示, 初始未极化样品的 FORC 图谱中存在 3 个翻转密度分布区, 右上角主要分布区极值点对应的翻转场为 1.49 MV/cm, 回转场为 -0.64 MV/cm, 公式转换后可得矫顽场 E_c 为 1.07 MV/cm, 内偏场 E_{bias} 为 0.43 MV/cm; 中间分布区极值点对应的矫顽场为 1.07 MV/cm, 内偏场为 -0.50 MV/cm; 左下方分布区极值点对应的矫顽场为 1.65 MV/cm, 内偏场为 -0.97 MV/cm. 相反内偏场的存在应与氧空位等带电缺陷在底/顶电极界面及附近区域的不均匀分布有关 [11]. 3 个翻转密度分布区极值点对应的特征电滞回线如图 6(a) 第二行所示, 薄膜中大部分电畴受正偏压场作用, 因此特征 $P-E$ 曲线向正电场方向偏移; 而小部分电畴受负偏压场作用, 因此特征 $P-E$ 曲线向负电场方向偏移. 如图 6(a) 第三行所示, 对不同翻转密度分布区电畴极化翻转的响应进行累积叠加,

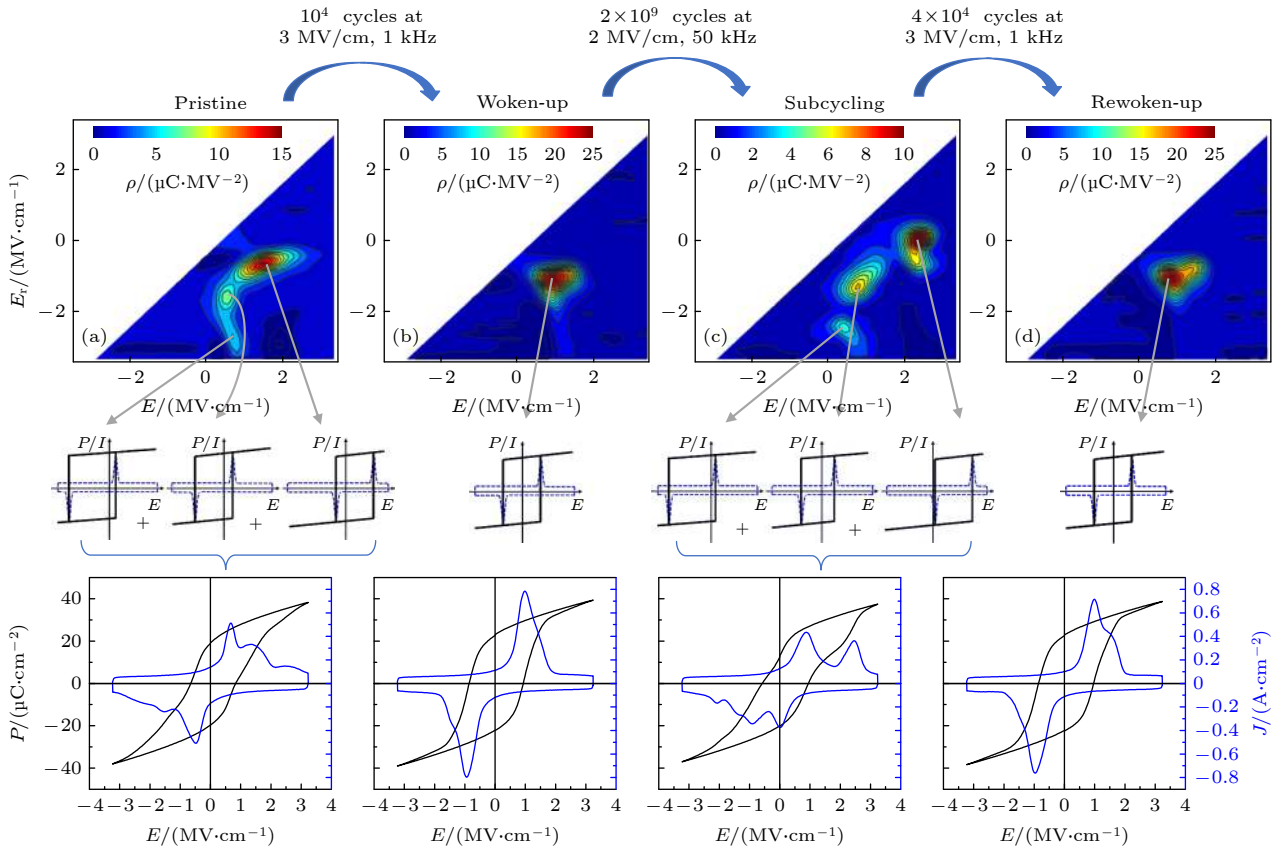


图 6 Si 掺杂 HfO_2 铁电薄膜的 FORC 翻转密度分布 (a) 初始未极化样品; (b) 经 3 MV/cm , 1 kHz 电场循环加载 10^4 次唤醒处理后的样品; (c) 经过 2×10^9 次 2 MV/cm , 50 kHz 低场亚循环后的样品; (d) 再次经 4×10^4 次 3 MV/cm , 1 kHz 唤醒处理后的样品. 第二行中的 P - E 电滞回线和 I - E 曲线示意图分别对应于各自翻转密度分布的极大值 (如灰色箭头所示). 第三行相应地显示了各状态下实测得到的 P - E 电滞回线和 I - E 曲线

Fig. 6. FORC switching density distribution of Si:HfO₂ ferroelectric thin films: (a) Pristine sample; (b) after 10^4 cycles of 3 MV/cm and 1 kHz wake-up treatment; (c) after 2×10^9 cycles of 2 MV/cm and 50 kHz sub-cycling; (d) after 4×10^4 cycles of 3 MV/cm and 1 kHz wake-up treatment again. The schematic P - E hysteresis loops and I - E curves in the second row correspond to the maxima (as shown by the gray arrow) of their respective switching density distributions. The third row shows the measured P - E hysteresis loop and I - E curve correspondingly.

可得到 $+E_c$ 明显大于 $-E_c$ 束腰变形的实测电滞回线; 同时电畴翻转电场和回转电场的显著差异造成 I - E 曲线中出现多个翻转电流峰, 电流峰的高度取决于电畴翻转密度的极值, 宽度取决于电畴翻转密度的分布范围. 经过 3 MV/cm , 1 kHz 的强场 wake-up 电场循环后 (图 6(b)), 具有相反内偏场的翻转密度分布区逐渐融合为一个区域, 表明材料内电畴翻转特征临界场的数值趋于一致; 该区极值点的矫顽场为 1 MV/cm , 内偏场为 -0.1 MV/cm , 对应的特征电滞回线变得对称, 实测电滞回线的形状变得饱满对称, I - E 曲线的一侧主要存在一个极化翻转电流峰. 对唤醒后的样品施加 2×10^9 圈 2 MV/cm , 50 kHz 的低场亚循环加载后 (图 6(c)), FORC 图谱中再次出现具有不同内偏场的密度分布区, 图谱形状与初始未极化样品相似, 且各分布

区的界限更加清晰, 表明具有不同极化翻转特征临界场的电畴分布更加集中. 相应地, 特征电滞回线的形状差别变大, 主要分布区的回转场 E_r 几乎为 0, 计算得到 $E_{\text{bias}} = 1.17 \text{ MV/cm}$, $E_c = 1.12 \text{ MV/cm}$; 而最小分布区的翻转场 E 接近于 0, 计算得到 $E_{\text{bias}} = -0.97 \text{ MV/cm}$, $E_c = 1.42 \text{ MV/cm}$. 实测电滞回线变得扭曲内缩, 瞬态电流峰也由 wake-up 后的单峰再次分裂为多峰. 最后再次在 3 MV/cm , 1 kHz 强场下进行电场循环 (图 6(d)), 翻转密度分布区再次融合为一个区, 特征电滞回线变得对称, 实测 P - E / I - E 曲线也与初次 wake-up 处理后的曲线相似. 在薄膜经历的电场循环加载历史过程中, 矫顽场 E_c 的变化并不明显, 而内偏场 E_{bias} 发生了建立-消失-再建立-再消失的规律性演变, 该演变与薄膜宏观 P - E / I - E 曲线形状的变化存在明确的对

应关系,证明内偏场的变化是极化翻转行为演变背后的主导微观机制.薄膜中内偏场的建立和消失分别对应于氧空位等带电缺陷在电场作用下的偏聚和均匀分布过程,图6的实验结果表明这两个过程具有可逆性.对于 wake-up, MIM 结构电容器的制备过程导致铁电薄膜-顶/底电极界面处的氧空位浓度不同,低频高幅值的循环电场为界面处的氧空位向薄膜内的迁移提供了动力,使氧空位分布趋于均匀^[11].对于 split-up 现象,高频低幅值电场的循环加载使薄膜内形成了可翻转区和不可翻转区,不可翻转区内的氧空位在已有瞬态退化场的作用下向铁电薄膜-顶/底电极处运动,可翻转区域会因电畴随电场循环的不断翻转产生新的氧空位,新产生的氧空位又由于缺陷浓度差异等原因向不可翻转区扩散迁移,上述作用的叠加导致氧空位在薄膜不可翻转区电极界面处的偏聚,建立起微区内偏场钉扎电畴^[14].Schenk 等^[13]在研究 Sr 掺杂 HfO₂ 铁电薄膜随外场的极化翻转行为时也发现, split-up 现象是由于薄膜内部微区内偏场的建立和不断增大而产生的,这与本文的研究结果一致.测试温度升高有利于缺陷的扩散迁移,因此可以加速内偏场的建立或消失,也可以在较少的电场循环加载次数下就观察到显著的 wake-up 或 split-up 效应.我们最近的变温实验结果验证了这一推测,由此证明采用氧空位在电场作用下的偏聚和均匀分布可以较好地解释 HfO₂ 基铁电薄膜极化翻转行为的复杂演变^[46].在保障薄膜具有能满足器件应用要求的剩余极化强度的前提下,通过改变掺杂元素的种类和含量、以及退火气氛等手段减少薄膜中氧空位的含量,预期可以起到提高极化翻转稳定性的积极作用.

5 结 论

FORC 图谱法可以直接获得铁电薄膜内电畴极化翻转特征临界场的数值统计和分布范围,进而揭示组分、制备工艺和外场加载历史等外在因素影响电滞回线形状发生复杂演变的内在微观机制,为探索提高极化翻转稳定性的可行手段提供了重要支持.对于 Si 掺杂 HfO₂ 铁电薄膜, FORC 图谱显示了强电场 wake-up 处理导致具有相反内偏场的翻转密度分布区逐渐融合,以及在低电场循环疲劳后再次出现具有不同内偏场的分布区等薄膜内部

电畴翻转条件的演变信息,内偏场的变化可以分别用氧空位等带电缺陷在电场作用下的均匀分布和偏聚加以解释.实验结果表明, FORC 图谱法在铁电材料极化翻转行为机制的研究中具有重要应用价值.

参考文献

- [1] Zhong W L 1996 *Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电体物理学 (北京: 科学出版社) 第1页]
- [2] Zhang Q 2011 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [张芹 2011 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [3] Sun J 2012 *Ph. D. Dissertation* (Xiangtan: Xiangtan University) (in Chinese) [孙静 2012 博士学位论文 (湘潭: 湘潭大学)]
- [4] Böске T S, Müller J, Bräuhaus D, Schröder U, Böttger U 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102903
- [5] Sang X, Grimley E D, Schenk T, Schroeder U, LeBeau J M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 162905
- [6] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Müller J, Kersch A, Schroeder U, Mikolajick T, Hwang C S 2015 *Adv. Mater.* **27** 1811
- [7] Xu L, Nishimura T, Shibayama S, Yajima T, Migita S, Toriumi A 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 091501
- [8] Starschich S, Boettger U 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 333
- [9] Huang F, Chen X, Liang X, Qin J, Zhang Y, Huang T, Wang Z, Peng B, Zhou P, Lu H, Zhang L, Deng L, Liu M, Liu Q, Tian H, Bi L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 3486
- [10] Starschich S, Griesche D, Schneller T, Böttger U 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4** 419
- [11] Zhou D Y, Xu J, Li Q, Guan Y, Cao F, Dong X, Müller J, Schenk T, Schröder U 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 192904
- [12] Zhou D Y, Guan Y, Vopson M M, Xu J, Liang H L, Cao F, Dong X L, Mueller J, Schenk T, Schroeder U 2015 *Acta Mater.* **99** 240
- [13] Schenk T, Hoffmann M, Ocker J, Pesic M, Mikolajick T, Schroeder U 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 20224
- [14] Li S D, Zhou D Y, Shi Z X, Hoffmann M, Mikolajick T, Schroeder U 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 2000264
- [15] Pike C, Fernandez A 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 6668
- [16] Roberts A P, Pike C R, Verosub K L 2000 *J. Geophys. Res. B: Solid Earth* **105** 28461
- [17] Roberts A P, Liu Q, Rowan C J, Chang L, Carvallo C, Torrent J, Horng C S 2006 *J. Geophys. Res. B: Solid Earth* **111** B12S35
- [18] Pan Y, Petersen N, Winklhofer M, Davila A F, Liu Q, Frederichs T, Hanzlik M, Zhu R 2005 *Earth Planet. Sci. Lett.* **237** 311
- [19] Carvallo C, Muxworthy A R, Dunlop D J 2006 *Phys. Earth Planet. Inter.* **154** 308
- [20] Cima L, Laboure E, Muralt P 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 3546
- [21] Stancu A, Ricinchi D, Mitoseriu L, Postolache P, Okuyama M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3767
- [22] Piazza D, Stoleriu L, Mitoseriu L, Stancu A, Galassi C 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 2959
- [23] Stancu A, Mitoseriu L, Stoleriu L, Piazza D, Galassi C, Ricinchi D, Okuyama M 2006 *Physica B* **372** 226

- [24] Mitoseriu L, Ciomaga C E, Buscaglia V, Stoleriu L, Piazza D, Galassi C, Stancu A, Nanni P 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 3723
- [25] Mitoseriu L, Stoleriu L, Stancu A, Galassi C, Buscaglia V 2009 *Process. Appl. Ceram.* **3** 3
- [26] Ricinchi D, Mitoseriu L, Stancu A, Postolache P, Okuyama M 2010 *Integr. Ferroelectr.* **67** 103
- [27] Mayergoyz I D 1991 *Mathematical Models of Hysteresis* (New York: Springer-Verlag) pp18–20
- [28] Olsen T, Schröder U, Müller S, Krause A, Martin D, Singh A, Müller J, Geidel M, Mikolajick T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 082905
- [29] Stefan Mueller, Johannes Müller, Schroeder U 2013 *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* **13** 93
- [30] Schenk T, Schroeder U, Pesic M, Popovici M, Pershin Y V, Mikolajick T 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 19744
- [31] Yurchuk E, Müller J, Knebel S, Sundqvist J, Graham A P, Melde T, Schröder U, Mikolajick T 2013 *Thin Solid Films* **533** 88
- [32] Hoffmann M, Schroeder U, Schenk T, Shimizu T, Funakubo H, Sakata O, Pohl D, Drescher M, Adelman C, Materlik R, Kersch A, Mikolajick T 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 072006
- [33] Hyuk Park M, Joon Kim H, Jin Kim Y, Lee W, Moon T, Seong Hwang C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 242905
- [34] Hoffmann M, Schenk T, Kulemanov I, Adelman C, Popovici M, Schroeder U, Mikolajick T 2015 *Ferroelectrics* **480** 16
- [35] Weinreich W, Reiche R, Lemberger M, Jegert G, Müller J, Wilde L, Teichert S, Heitmann J, Erben E, Oberbeck L, Schröder U, Bauer A J, Ryssel H 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 1826
- [36] Pešić M, Fengler F P G, Larcher L, Padovani A, Schenk T, Grimley E D, Sang X, LeBeau J M, Slesazek S, Schroeder U, Mikolajick T 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4601
- [37] Starschich S, Menzel S, Böttger U 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 032903
- [38] Fengler F P G, Pešić M, Starschich S, Schneller T, Künmeth C, Böttger U, Mulaosmanovic H, Schenk T, Park M H, Nigon R, Muralt P, Mikolajick T, Schroeder U 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600505
- [39] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Lee Y H, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Hwang C S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 192907
- [40] Grimley E D, Schenk T, Sang X, Pešić M, Schroeder U, Mikolajick T, LeBeau J M 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600173
- [41] Kim H J, Park M H, Kim Y J, Lee Y H, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Hwang C S 2016 *Nanoscale* **8** 1383
- [42] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Lee Y H, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Fengler F, Schroeder U, Hwang C S 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 15466
- [43] Lomenzo P D, Takmeel Q, Zhou C, Fancher C M, Lambers E, Rudawski N G, Jones J L, Moghaddam S, Nishida T 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134105
- [44] Lomenzo P D, Richter C, Mikolajick T, Schroeder U 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 1583
- [45] Lomenzo P D, Slesazek S, Hoffmann M, Mikolajick T, Max B 2019 *19th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS) Durham, United States, October 28–30, 2019* p19467083
- [46] Li S D, Zhou D Y, Shi Z X, Hoffmann M, Mikolajick T, Schroeder U 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 2415

First-order reversal curve diagram and its application in investigation of polarization switching behavior of HfO₂-based ferroelectric thin films*

Shi Zhi-Xin¹⁾ Zhou Da-Yu^{1)†} Li Shuai-Dong¹⁾ Xu Jin²⁾ Uwe Schröder³⁾

1) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*Dalian Neusoft University of Information, Dalian 116023, China*)

3) (*NaMLab gGmbH, Dresden 01187, Germany*)

(Received 18 January 2021; revised manuscript received 9 March 2021)

Abstract

From physical point of view, the “0, 1” read/write operation of ferroelectric memory is based on the polarization switching of ferroelectric memory. Therefore, the reliability of device relies directly on the stability of polarization switching behavior. The polarization behaviors of HfO₂-based ferroelectric thin films subjected to bipolar cyclic electric field often exhibit wake-up, fatigue and split-up of transient switching current. These unstable switching properties seriously restrict the practical application of this new-type ferroelectric material in memory devices. It therefore becomes the critical task to explore the mechanism behind the complex evolution of polarization switching and find out possible approaches to optimizing the stability. However, it will be extremely difficult to accomplish the task by the traditional characterization methods. First-order reversal curve (FORC) diagram is regarded as “fingerprint identification” in the study of hysteresis systems, and has been used successfully to analyze the characteristic parameters of magnetic materials. The FORC diagram can intuitively determine the type, size and domain status of magnetic particles from distribution of both coercive field and interaction field. Moreover, it is also found that the FORC diagram is sensitive to measuring temperature.

In this work, first, the Preisach model and implementation method of the FORC diagram are introduced. Then using Keithley 4200-SCS equipped with a remote pulse measurement unit, 60 FORCs are recorded for Si-doped HfO₂ ferroelectric thin films experiencing different external field loading histories. By the mathematical treatment, switching density distributions determined by FORC measurements are obtained to explore the evolution of coercive field and bias field. The FORC diagram of pristine film contains three distribution regions with different bias fields, which merge into one distribution with an almost zero bias field after 10⁴ wake-up cycles. Two oppositely biased regions can be observed after 2 × 10⁹ sub-cycling treatments. Surprisingly, the bias fields nearly vanish again after 10⁴ wake-up cycles. The main change of bias field instead of coercive field indicates that the migration of oxygen vacancies is likely to be the dominant mechanism behind the complex polarization switching behavior for HfO₂-based ferroelectric thin films.

Keywords: first-order reversal curve diagram, ferroelectric thin film, hafnium oxide, polarization switching

PACS: 77.80.Fm, 77.80.-e, 77.55.fp

DOI: 10.7498/aps.70.20210115

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972037).

† Corresponding author. E-mail: zhodayu@dlut.edu.cn