



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

高质量 FeSe 薄膜制备条件探索

作者姓名: 杨桦

指导教师: 金魁 研究员

学位类别: 理学硕士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2018 年 6 月

The Exploration of Preparation of High Quality FeSe Thin Films

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Science
in Condensed Matter Physics**

By

Yang Hua

Supervisor: Professor Jin Kui

**Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences**

June 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

摘要

在铁基超导体中，FeSe 化学组成和结构简单，物性丰富，特别是超导转变温度 T_c 可调范围广，是铁基高温超导机理研究的理想载体。高质量的样品是保障深入研究其机理的前提。为了获得高质量 FeSe 薄膜样品，在课题组以往工作基础上，我们系统和细致地探索了脉冲激光沉积制备单晶薄膜过程中涉及的关键工艺参数，并基于机器学习初步探讨了生长条件与 T_c 的关系模型。本论文的具体研究内容如下：

(1) 探索了 FeSe 薄膜的最佳沉积温度。在 CaF_2 衬底下薄膜合适的生长温度为 350°C ，对比了不同温度下生长的样品的扫描电子显微镜图。

(2) 系统研究了 FeSe 薄膜在不同衬底上的生长情况。在 12 种单晶衬底上，包括 CaF_2 、LiF、 SrTiO_3 、MgO、 BaF_2 、 $\text{TiO}_2(100)$ 、 LaAlO_3 、 MgF_2 、掺 Nb: SrTiO_3 、LSAT、 $(\text{Sr,Lu})\text{AlO}_4$ 和 MgAl_2O_4 ，成功生长了 FeSe 薄膜。在 CaF_2 、LiF 和 SrTiO_3 衬底上薄膜样品的 T_c 要优于其它衬底薄膜样品，零电阻超导转变温度分别约为 14 K、12 K 和 11.5 K，明显高于 FeSe 块体 T_c (~ 8.5 K)。调节薄膜厚度，发现在 160nm 以下 T_c 随着薄膜厚度增加，厚度超过 160nm 后 T_c 不再变化。分析发现影响 T_c 的主要原因是 Fe, Se 比例的微弱变化。

(3) 对 1500 多个薄膜样品数据进行了系统、精细的筛选和统计分析。发现薄膜样品 T_c 与晶格常数 c 、 RRR 均存在一个正相关的依赖关系。

(4) 介绍了机器学习在材料学中的应用，利用机器学习建立了 FeSe 超导薄膜的生长条件和 T_c 的模型，发现 GBDT 模型较佳。脉冲激光沉积的生长条件很多，控制复杂，为了摸索合适的生长条件需要时间较长。机器学习经常被用来挖掘数据中的未知规律，进行模式识别。如果能对生长条件和 T_c 之间的关系进行建模，生长新的材料时模型可以帮助加速最佳生长条件的摸索。因而论文后面对多达 1500 多个 FeSe 薄膜的生长条件进行统计方面的研究，使用机器学习中的 SVR 和 GBDT 模型分析生长条件和 T_c 的关系。GBDT 模型得分最高，该模型对衬底的预测效果较好，其预测氟化物衬底更容易生长出高 T_c 薄膜，这与很多已报道的 CaF_2 相较于氧化物衬底更容易生长铁基超导薄膜的结论相一致。

关键词：铁基超导，FeSe 单晶薄膜，脉冲激光沉积，机器学习

Abstract

In the iron-based superconductor family, the chemical composition and structure of FeSe are simplest. But FeSe system's T_c can be remarkably enhanced, indicating FeSe system serves as an excellent candidate for studying the mechanism of iron-based superconducting. In order to study and optimize the preparation conditions of FeSe thin films, various growth conditions are tried based on our group's previous work. The growth parameters of FeSe thin film PLD preparation were systematically and carefully explored. Moreover, machine learning method is used to build model describing relationship between growth conditions and T_c . The main contents include:

1. The optimum deposition temperature of FeSe film was explored. The suitable growth temperature of the FeSe/CaF₂ is 350°C. The scanning electron microscope images of the samples grown at different temperatures are compared.

2. The growth of FeSe films on different substrates was studied. High-quality thin films were successfully grown on CaF₂, LiF, SrTiO₃, MgO, BaF₂, TiO₂(100), LaAlO₃, MgF₂, Nb:SrTiO₃, LSAT,(Sr, La). The T_c of the films on the CaF₂, LiF and SrTiO₃ substrates is superior to those of the other substrate films, which are 14. K, 12 K and 11.5 K, respectively, which are all higher than the T_c of the bulk FeSe. It is found that not the epitaxial stress but the proportion of Fe, Se leads to different superconductivity of FeSe films with varying thickness.

3. Through systematic statistical analysis of the sample data of more than 1500 thin films, we found that there is a positive correlation between the film sample T_c , the lattice constant c and RRR , and the above two laws have high universality in the β -FeSe film.

4. The application of machine learning in materials science is introduced. The model analyzing the relationship between growth conditions and T_c of FeSe superconducting thin films are established by machine learning. SVR and GBDT models were tried out respectively. There are many growth conditions in PLD preparation of samples and the control is complicated. It always takes a long time to find suitable growth conditions. Machine learning is often used for data mining and pattern recognition. If the relationship between growth conditions and T_c can be modeled, the model can help to accelerate the exploration of the best growth

conditions when growing new materials. As a preliminary attempt, the growth conditions of more than 1500 FeSe films are studied. The relationship between the growth conditions and the T_c was analyzed by using the SVR and GBDT models in machine learning. The GBDT model has the highest score. The prediction on which substrates are more suitable for growth is consistent with many reports that CaF₂ is easier to grow the iron-based superconducting thin film than the oxide substrate.

Key Words: Iron-based superconductor, FeSe thin film, Pulsed laser deposition, Machine learning

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	V
第 1 章 引言	1
1.1 超导历史	1
1.2 铁基薄膜进展与研究意义	2
第 2 章 高质量 FeSe 薄膜 PLD 制备.....	7
2.1 PLD 薄膜生长调控.....	8
2.1.1 靶材合成.....	9
2.1.2 PLD 原理	9
2.2 改变生长条件对高质量 FeSe 薄膜性能影响	11
2.2.1 改变生长温度.....	11
2.2.2 改变衬底.....	12
2.2.3 膜厚	16
2.2.4 晶格常数 c 、 RRR	17
2.2.5 解理, 转移.....	18
2.2.6 可调控 T_c	19
2.3 本章小结	22
第 3 章 机器学习方法在材料学中应用.....	23
3.1 机器学习解决问题的一般范式	23
3.2 经常使用的机器学习算法	25
3.3 机器学习在材料学中的应用	26
3.4 本章小结	27
第 4 章 机器学习处理 FeSe 薄膜生长数据.....	28
4.1 数据预处理	28
4.2 原本数据的分布	28
4.3 支持向量机算法	30
4.3.1 使用 SVM 效果.....	30

4.4 决策树类算法	31
4.4.1 决策树的原理.....	31
4.4.2 决策树的剪枝减小过拟合.....	32
4.4.3 GBDT 的原理与结果	32
4.5 本章小结	34
第 5 章 全文总结	35
参考文献	37
个人简历及发表文章目录	45
致 谢	47

第 1 章 引言

超导电性最主要有两大特征：1.温度降低到超导临界温度（Superconducting Critical Transition Temperature, T_c ）之下超导体的电阻会变为零；2.迈斯纳效应即超导体屏蔽磁场，根据是否能被磁力线穿透超导体可以分为第一类和第二类超导体。超导的应用分为强电和弱电。强电应用主要是利用超导材料进行输电、储能、产生强磁场，比如超导变压器、超导电缆以及核磁共振中利用超导线圈产生强磁场。弱电应用指的是在电子学方面以约瑟夫森效应为基础研制的各种超导电子器件，比如超导量子干涉仪，可以探测到非常微弱的磁场。

本章简介超导的历史和铁基研究的进展，重点总结了 FeSe 薄膜的制备情况。

1.1 超导历史

如图 1.1 所示，在 1980 年之前，对超导的研究主要集中在单质和合金上，它们都属于传统超导体，可以由 1957 年所建立的 BCS 理论所解释：处于超导态的两个动量相反的电子相互吸引组成库伯对，这源于电子-声子耦合。但是传统超导体 T_c 一般小于 40K，这大大妨碍了超导的应用。

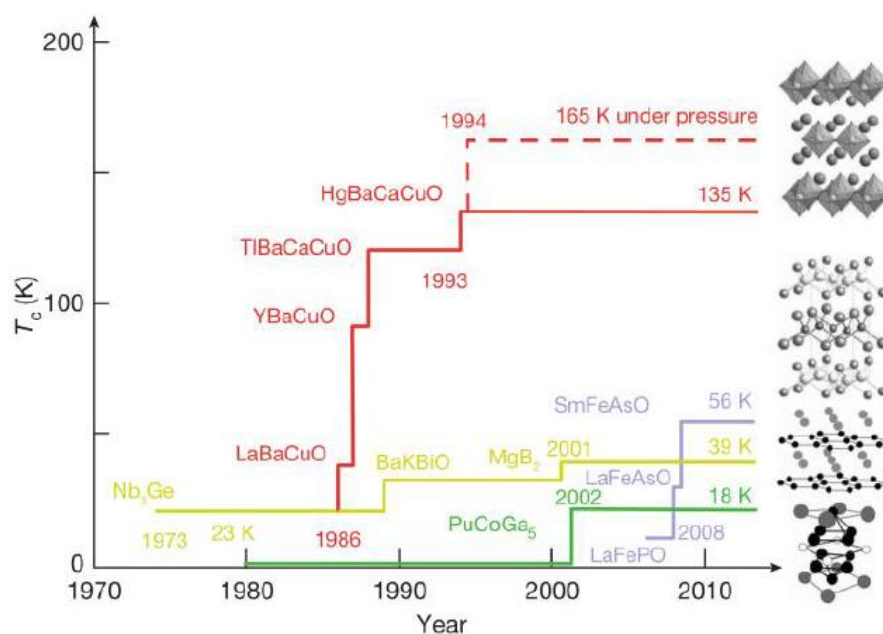


图 1.1 超导历史^[1]

麦克米兰认为超导体 T_c 不会超过 40K。然而，在 1986 年发现的铜基氧化物超导体打破了这一认知^[2]。后续的研究将 T_c 提高到 77K 以上，加压甚至能达到 165K。氧化物通常甚至不是导体，更不用说是超导体。另一非常规超导体铁基超导体 2008 年被首次发现， T_c 为 26K^[3]。从那时起，对铁基超导进行了大量的研究，中国科学家在铁基体系上获得了高达 55K 的 T_c ^[4]，也超越了所谓的麦克米兰极限，使得铁基超导体成为第二大类高温超导体，引发了第二波高温超导研究的热潮。

1.2 铁基薄膜进展与研究意义

自从铁基超导体发现以来，人们进行了大量的实验理论研究。在 LaFeP(O,F) ^[5] 和 LaFeAs(O,F) ^[6] 中发现超导现象引发了对铁基超导体的理论和实验研究的热潮。铁，作为典型的磁性元素，通常被认为不利于超导电性，然而铁基超导转变温度 T_c 达到了 20K 以上。在 LaFeAs(O,F) ^[6] 被发现的几个月之内，人们使用各种镧系元素原子取代 La 迅速提高 T_c ， SmFeAs(O,F) 的 T_c 高达 55K^[4]。现在，大量铁基超导体涌现出来^[7-11]，使得铁基超导体与铜基超导体比肩成为一类新的高温超导体。铁基超导体在理论上不能用常规的电子-声子相互作用来解释，类似于铜基的情况，因此两者的超导电性都有非常规的起源。

早期阶段的能带计算揭示了铁基超导体的费米面是由铁五个轨道构成。铁基超导体最重要的特征之一是它们是多带电子体系，大多数铁基超导体的费米面由 Γ 点周围的空穴口袋和 M 点附近的电子口袋组成。因此，非常规超导电性可能来源于自旋配对或与空穴和电子费米面之间的嵌套相关的轨道波动有关。但是，在 FeSe 单层膜^[12]的费米表面只观察到电子口袋。这些现象不能用简单的以自旋波动为媒介的 s 波来解释。目前没有哪一种理论可以完美解释铁基超导体的各种新颖的行为。

铁基超导分为 FeAs 基、FeSe 基两大类。

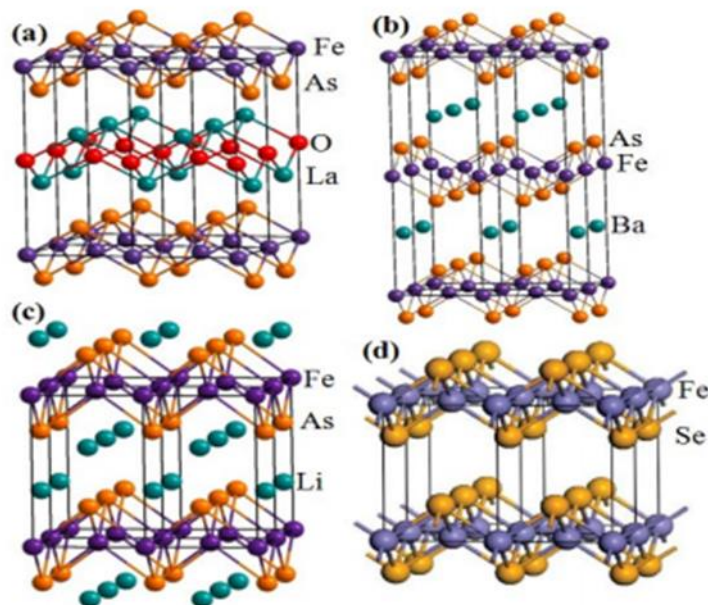


图 1.3 铁基超导体四大家族: (a)1111,(b)122,(c)111,(d)11 体系^[13]

FeAs 基包括:“1111”体系 $RFeAsO$ (R : 稀土元素)包括 $LaFeAsO$ ^[6], $SmFeAsO$ ^[14], $PrFeAsO$ ^[15]等。“122”型 $BaFe_2As_2$ ^[16], $SrFe_2As_2$ ^[17]或 $CaFe_2As_2$ ^[18],”111”型 $LiFeAs$ ^[19-21], $NaFeAs$ ^[22, 23]和 $LiFeP$ ^[24], 如图 1.3 所示, 还有更复杂的变体, 如 42622 型^[7-10]。

FeSe 基超导体最简单的有“11”、“122”体系。11 型化合物具有最低的 T_c , 只有 8K, 加压后其 T_c 可达到 36.7K^[25]。不过, FeSe 基具有最简单的晶体结构, 薄膜与基片之间的晶格失配会使得 T_c 增强。单层膜的 FeSe 甚至可达到 65K 以上^[26]。FeSe 的块材在 90K 出现轨道序导致的结构相变^[27], 中子衍射发现 FeSe 体系存在很强的自旋涨落, 这些都与 FeAs 基有很大的差别。因此 FeSe 体系的研究在铁基体系研究中占有重要地位, 在 FeSe 的奇异物性中, 最受瞩目的就是不同形态的 $FeSe_{1\pm x}$ 在不同调控手段下其对应的 T_c 可从 9K 附近变化至 65K 以上。显然研究该现象的内在机制对铁基高温超导机理的理解具有至关重要的意义。

FeSe 样品研制实验主要包括块材和薄膜两大部分。整体来说, FeSe 超导电性对 Fe、Se 组分比例具有极其敏感的依赖关系。FeSe 薄膜样品相对于多晶样品来说有相更纯、Fe/Se 比例更容易调控的优势。FeSe 单层薄膜的 T_c 更是远高于块材。但单层薄膜在空气中不稳定, 使其测量手段受限。而且由于 FeSe 单层薄膜的研究热潮导致人们一定程度上忽略了常规厚度 FeSe 薄膜研究的重要性, 常规厚度 FeSe 薄膜的相关物性研究工作目前仍然存在大量的空白。因此, 研制高质

量 FeSe 常规厚度超导薄膜并对其进行深入的物性研究具有重大的科研意义。目前常规厚度薄膜的制备技术主要有分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD), 物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD) 以及化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 但 PLD 因其具有实验高效性和材料广适性而在 FeSe 薄膜研制上被采纳较多。

因此, 进一步提高 PLD 生长 FeSe 薄膜的质量对后续研究至关重要。而探索 PLD 生长 FeSe 薄膜过程中对薄膜产生影响的关键因素则有利于生成更高质量的薄膜。为了探讨这些生长条件对薄膜的影响, 我们对已有的关于生长常规厚度 FeSe 薄膜的工作进行了汇总说明, 并与我们生长调控的系统实验作对比, 以期能对生长中的关键因素有更多的认识。表 1 列出了常规厚度 FeSe 薄膜的相关文献资料, 总结了之前生长薄膜的方法、衬底、条件等多种因素。后面我们将和别人的生长条件相互对比印证。

表 1.1 常规厚度 FeSe 薄膜生长相关文献资料

生长方法	发表年份	Substrate	生长温度	气氛/Torr	激光能量密度/(J/cm ²)	溅射频率(Hz)	膜厚/nm	c/Å	a/Å	T _c onset	T _c zero	引文号	
PLD	2009	MgO	320	10 ⁻⁵	5~6	-	100	-	-	9	6	[28]	
							140	-	-	2.3	-		
							280	-	-	4	2.1		
							490	-	-	4.8	3		
							1,030	-	-	6.3	4.3		
							100	-	-	-	-		
							140	-	-	10	4.5		
							400	-	-	9.2	4.2		
							1,000	-	-	9.4	3.5		
							2009	STO LSAT LaAlO ₃	620-630	3×10 ⁻⁷ ~ Ar	10		2
	200	-	-	-	-								
	200	-	-	11.8	3.4								
	2009	MgO STO LaAlO ₃	380	10 ⁻⁶	-	-	50	5.51	-	-	-	-	[30]
							200	-	-	7.5	-		
							50	-	-	-	-		
							100	5.52	-	7.4	-		
							50	5.51	-	10.1	-		
	2010	MgO LaAlO ₃ STO (100)-Si amorphous-SiO _x	320	-	5~6	2	400	5.514	-	3.8	2.3	[31]	
							400	5.521	-	5.8	3.8		
							400	5.529	-	6.5	5.1		
							400	5.511	-	3.5	-		
							400	5.5	-	3	-		
	2010	Al ₂ O ₃ (0001) STO MgO(100) LaAlO ₃ (100)	610	-	1.15	48	1500	-	-	10.5	8.2	[32]	
							1600	-	-	11.4	8.3		
							1600	-	-	11.7	8.1		
							1800	-	-	11.2	7.7		
	2010	YAlO ₃	350	7.5×10 ⁻¹¹	-	-	500	-	-	7.4	6.3	[33]	
	2011	LaAlO ₃	400	10 ⁻⁸	1.3	10	80	-	-	6.1	-	[34]	
127							-	3.767	5.8	-			
165							-	~	6.2	-			
194							-	~	5.2	-			
372							-	3.779	8.8	-			
480	-	-	9	3.8									
2012, 2015	MgO	480	-	-	-	1	-	-	-	-	[35, 36]		
						2	-	-	-	-			
						10	-	-	-	-			
						19	-	-	-	-			
						20	-	-	4.1	-			
						29	-	-	6.1	-			
						64	-	-	6	-			
						80	-	-	5.1	-			
						95	-	-	7.2	-			
						263	-	-	8.1	-			
800	-	-	9.2	6.2									
1300	-	-	10.4	7.4									

生长方法	发表年份	Substrate	生长温度	气氛/Torr	激光能量密度/(J/cm ²)	溅射频率(Hz)	膜厚/nm	c/Å	a/Å	T _c onset	T _c zero	引文号
	2013	CaF ₂	280	10 ⁻⁶	-	10	60	5.537	3.761	6.43	-	[37]
							75	5.549	3.747	8.6	6.11	
							85	5.56	3.72	11.67	8.41	
							92	5.567	3.73	11.53	9.33	
							120	5.578	3.715	11.71	10.82	
							150	5.584	3.714	12.35	11.38	
							205	5.582	3.722	11.74	10.38	
	2014	CaF ₂	280	10 ⁻⁶	-	10	60	5.535	3.76	6.1	-	[38]
							75	5.545	3.745	8.3	6.3	
							85	5.56	3.72	11.4	8.2	
							92	5.565	3.73	11	9.1	
							120	5.575	3.715	12	10.9	
	2015	STO	300	-	-	-	13.2	-	-	5.3	-	[39]
							31.3	-	-	3.8	-	
							51.5	-	-	7.2	-	
	2015	CaF ₂	280	-	-	-	92	-	-	11.5	9.4	[40]
							120	-	-	11.7	11	
							150	-	-	12.3	11.5	
							180	-	-	11.6	10.4	
	2015	CaF ₂	300	3.75×10 ⁻⁶	-	10	40	5.476	-	-	-	[41]
							120	5.531	-	10.7	8.8	
							240	5.558	-	15.2	13.5	
							360	5.564	-	13.2	11.8	
	2016	CaF ₂	280	10 ⁻⁷	-	20	60	-	-	15.3	14.1	[42]
	2017	CaF ₂	300	5×10 ⁻⁶	-	10	8	5.634	3.722	-	-	[43]
							60	5.662	3.738	10.7	8.1	
							127	5.686	3.727	15.1	13.4	
	2017	LaAlO ₃	300	-	-	-	160	5.665	3.734	13.3	11.2	[44]
45							-	-	3.7	3.2		
67							-	-	5.3	3.5		
MOCVD	GaAs	330	1.5×10 ⁻⁶	-	-	200	5.48	-	6.1	-	[45]	
		Si	330	-	-	-	200	5.49	-	10.5	2.4	
Electrochemical	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	[46]	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	[47]	
sputtering	2009	LaAlO ₃ , STO	-	-	-	-	-	-	8	-	[48]	
	2012	MgO	480	-	-	-	1-1622	-	-	-	[36]	
MBE	2010	LaAlO ₃	-	10 ⁻⁹	-	-	200	-	-	13	-	49]
	2010	-	-	7.5×10 ⁻¹¹	-	-	-	-	-	-	-	-
	2011	SiC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[50]
	2011	SiC	180	10 ⁻¹⁰	-	-	-	5.518	-	-	-	[51]

表 1 续表

第 2 章 高质量 FeSe 薄膜 PLD 制备

Han 等人首次报道了 FeSe 薄膜的生长^[29]。他们使用非化学计量比的 FeSe_{1-x} 多晶作为靶材, 使用 STO、LSAT 和 LAO 作为衬底, 利用 PLD 方法生长薄膜。在 LAO 衬底上薄膜获得了最高约 12K 的超导起始转变温度 (T_c onset)。他们还指出了生长超导 FeSe 薄膜的困难之处在于它具有窄的生长窗口。Han 等人之后, Wu 等人报道了 FeSe 和 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜的制备^[52]。他们发现 T_c 对于薄膜厚度有强烈的依赖。虽然 T_c 随着膜厚度的增加而增加, 但与块材样品相比, 即使厚度为 1 μm 的膜也不具有如块材一般良好的超导特性。在这些工作之后, 许多研究小组纷纷报道了 FeSe 及相关化合物的薄膜生长^[30, 53-58]。其中有一些报道了 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 中 T_c 的增加^[54, 55]。Bellingeri 等人报道了 STO 上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的 T_c 增加, 详细研究并发现 T_c 强烈地依赖于厚度, 并且在 LAO 上获得厚度为 200nm 的薄膜, 其 T_c onset 达到 21 K, 比 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的块材样品高 1.5 倍^[59]。他们展示了 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 T_c 是与膜的 a 轴长度相关的并且 a 轴长度的收缩会导致 T_c 的增加, 在 FeSe 中也出现了这样的情况^[30, 37, 38]。有趣的是, a 轴长度的厚度依赖性是非单调的。薄膜的 a 轴长度先是随着薄膜厚度的增加变得更短, 在 200nm 处达到最小, 然后慢慢变长^[37, 38]。

晶格应变的控制对 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜的生长特别重要^[59], T_c 可以由 a 轴长度的压缩而被增强。最简单的实现这一点的方法是利用薄膜和衬底之间的晶格失配而引起外延应变。然而这些尝试通常不成功, 除了少数情况下例如 LAO 上的 FeSe^[34] 和 STO 上的 FeSe 单层膜^[60]。Imai 等人报道了用八个不同的氧化物衬底生长 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜, 他们发现 a 轴长度与超导性能及衬底的面内晶格参数无关^[61], 生长在 LAO 和 MgO 上的薄膜具有最好的超导特性, 其衬底的晶格失配参数为 -0.21% 和 9.82%。应该指出的是, Bellingeri 等人报道了薄膜的面内晶格参数与衬底的面内晶格参数之间的正相关性^[62], 但他们的薄膜和基片之间的应变力不是均匀分布的。观察到的结果可能是由生长温度的不同造成的。Bellingeri 等人在 550°C 下生长, 比 Imai 等人的生长温度 (300°C) 显著更高^[61]。

有报道认为薄膜与衬底的面内晶格参数之间没有相关性的原因是在膜和底物之间的界面处可能发生了化学反应^[61, 63]。Imai 等人也对薄膜的横截面拍摄了横

截面透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 图^[61], LAO 和 MgO 上生长的薄膜表现出最好的超导性性能, 在衬底和薄膜之间具有清晰的界面。另一方面, 掺钇氧化锆上生长的薄膜具有最差的超导性质, 在界面处具有类非晶层, 还有氧从衬底渗透到膜中。这些结果似乎表明, 在衬底和薄膜之间的界面反应使得氧渗透到薄膜中, 而这一情况对于 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜的超导电性是不利的。

因此, 为了防止薄膜被衬底中所含有的氧渗透。Tsukada 等专注于非氧化物衬底, 并在 CaF_2 衬底上生长出 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜。与利用氧化物衬底生长的样品相比, CaF_2 衬底上生长的薄膜具有更短的 a 轴长度, 并且 T_c 增加至高于 15K, 高于块材的 T_c 。这样短的 a 轴长度不是一种巧合, 因为 CaF_2 的面内晶格长度比薄膜的要大。详细的 TEM 观察结果表明, 衬底和薄膜之间界面处的化学反应可能与 a 轴长度的压缩有关^[64, 65]。在 TEM 图像中, 观察到 CaF_2 中的衬底和薄膜在界面之间的带状图案, Se 从薄膜向衬底渗透。然而 a 轴长度的压缩只是对 FeSe 产生显著影响, 在 CaF_2 上生长的 FeTe 薄膜的 a 轴长度与 FeTe 的块材的 a 轴长度几乎相同^[66]。这些结果表明 CaF_2 上 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的面内压缩与衬底和薄膜之间界面化学反应有可能相关。对于 a 轴长度缩短的一种可能解释是在 CaF_2 上生长薄膜, 在生长开始时, 最初的几层 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 由于 Se 缺陷具有较短的 a 轴长度, 随后的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 层随着外延生长保持较短的 a 轴长度。

β -FeSe 是铁基超导中最简单的体系, 其物理特性却最复杂。 β -FeSe 在加压时 T_c onset 最高可达 27K, 单层 FeSe 薄膜 T_c onset 高达 65K。而没有 Te 掺杂稳定结构的 β -FeSe 薄膜质量一般不高, T_c 也不高, 从而被单层膜的高 T_c 的锋芒所掩盖。但单层膜难以进行非原位输运测量, 所以 β -FeSe 厚膜仍然值得研究, 而且厚膜也具有一些值得研究的特性, 如在 CaF_2 基片上生长的厚膜有 11K 的 T_c , 比块材要高。

2.1 PLD 薄膜生长调控

激光脉冲沉积是一种物理气相沉积。这是一种使用聚焦高功率脉冲激光轰击真空室中的靶材溅射沉积成膜的方法。靶材被激光能量轰击蒸发而形成等离子体,

向基片上溅射沉积形成薄膜。等离子质量包含分子，原子，电子，离子，粒子和其它物质。PLD 技术与 MBE 相比，这些制备技术更加简单易掌握。

2.1.1 靶材合成

FeSe 靶材由固相反应合成。按照化学计量配比称量 Fe、Se 单质混合均匀并压制成型在 450 °C 下真空烧制 24 h 合成多晶样品，然后在 (450 °C, 48 h) 的条件下多次研磨煅烧，以保证多晶样品的成相均匀。多晶样品的真空烧制过程以真空封管的形式完成，封管真空度为 10^{-7} Torr 量级。除烧制过程外其它操作均在手套箱内完成。通过改变 Fe、Se 单质的称量比例，可成功制备出化学计量配比不同的高质量 FeSe 靶材。

2.1.2 PLD 原理

PLD 技术已有多年的历史，是一项很成熟的技术。该技术使用高功率激光脉冲（通常 $\sim 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ ）来轰击靶材，产生高度发光的等离子体羽辉，其迅速膨胀离开靶材表面沉积在适当放置的基板上，在该基板上它冷凝并且生长薄膜。该技术的应用范围从超导和绝缘电路元件的生产到用于医疗应用的改进。尽管 PLD 被广泛使用，但是从靶材到衬底的材料转移过程中发生的基本过程尚未被完全理解，这是很多研究的重点。

含有中性粒子，离子，电子等的汽化材料被称为激光产生的等离子体羽辉，迅速膨胀离开目标表面（真空中的速度通常为 $\sim 10^6 \text{ cm/s}$ ），在基板上形成膜生长重新凝聚。然而，实际上情况并不是那么简单，大量的变量影响膜的性质，例如激光能量密度，背景气体压力和基底温度。这些变量使得膜的性质可以被调控。然而，优化可能需要相当多的时间和精力。事实上，对 PLD 的早期研究大部分集中在单个材料和应用的沉积条件的经验优化上。

PLD 技术比其它膜沉积方法具有显著的优势，包括：1.可以在沉积膜中再现从靶材到衬底的化学计量比转移的能力，即复制精确的化学成分。在适中的激光能量密度下，可以达到相对较高的沉积速率，通过简单地打开和关闭激光器来实时控制膜厚度。2.使用激光作为外部能量源而没有灯丝是非常清洁的工艺，因此在惰性和反应性背景气体中都可以发生沉积。3.使用装有许多目标材料的转盘可以使多层膜沉积，而不需要在材料之间转换时破坏真空。

尽管有这些显著的优势，PLD 的工业应用仍然进展缓慢，迄今为止大部分应用都局限于研究。基本上有三个主要原因：1.在激光烧蚀过程中产生的等离子体羽辉流是高度向前的，因此在衬底上沉积的材料的厚度非常不均匀。2.沉积材料的面积也相当小，通常为 $\sim 1\text{cm}^2$ ，与需要面积覆盖 $\sim (7.5\times 7.5)\text{cm}^2$ 的许多工业应用所需的面积相比显然不够。3.被烧蚀的材料包含熔体材料的宏观小球，直径可达 $10\mu\text{m}$ 。这些微粒沉积在衬底上显然不利于所沉积膜的性质。激光等离子体中发生的基本过程尚未完全了解，因此新型材料的沉积通常需要沉积参数的经验优化。

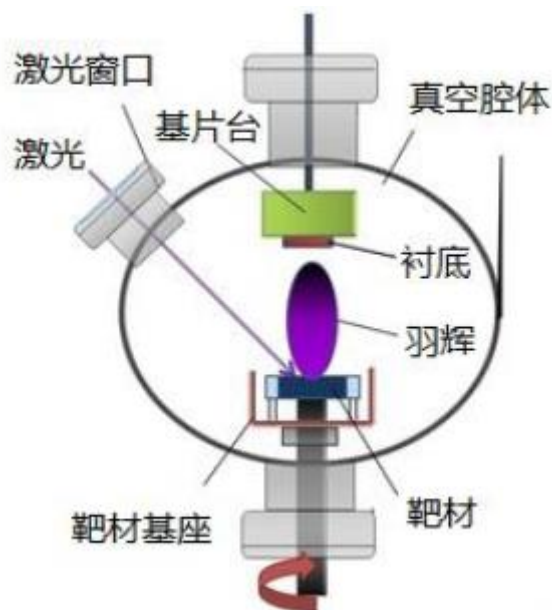


图 2.1 PLD 生长示意图

2.2 改变生长条件对高质量 FeSe 薄膜性能影响

为了系统地研究各个生长条件对薄膜合成、性能的影响，在前期工作的基础上，我们总结了本组薄膜生长的阶段性成果，改变生长温度、衬底生长了一系列样品，并将结果和别人的相对比。

2.2.1 改变生长温度

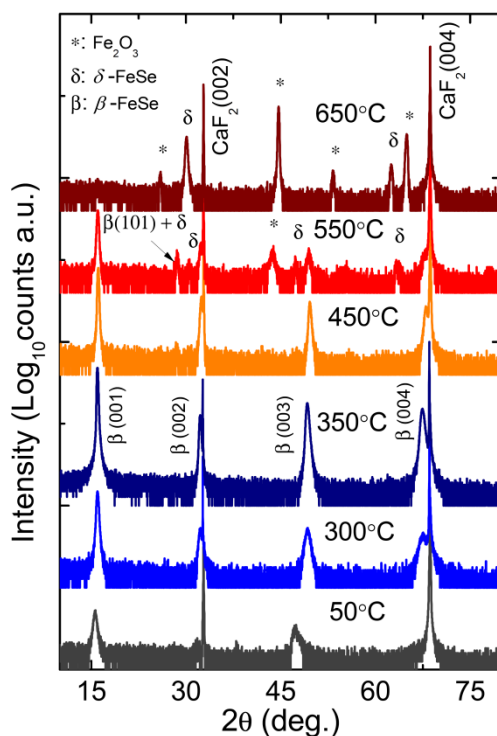


图 2.2 改变衬底温度 FeSe/CaF₂ 薄膜 θ -2 θ Scan XRD 数据

薄膜生长时合成温度由衬底加热温度 T_s (substrate temperature) 控制，以 CaF₂ 衬底为例，从低到高改变生长温度合成薄膜的 XRD 数据如上图，当加热温度在 300°C~450°C 范围内可以合成纯(101)取向的 β -FeSe 相。当 $T_s = 350^\circ\text{C}$ 时，薄膜样品具有最高超导转变温度。

前人报道生长温度主要在 280°C 到 380°C 之间，和我们最佳的生长温度 350°C 相一致。也有报道在 610°C 生长出(101)取向纯相的 FeSe 超导薄膜。值得注意的是，有报道对不同温度下生长的薄膜拍摄了 SEM 图，如图 2.3 所示，300°C，400°C 的样品都是表面平整有球状析出物，这与我们的 SEM 成像结果相一致。

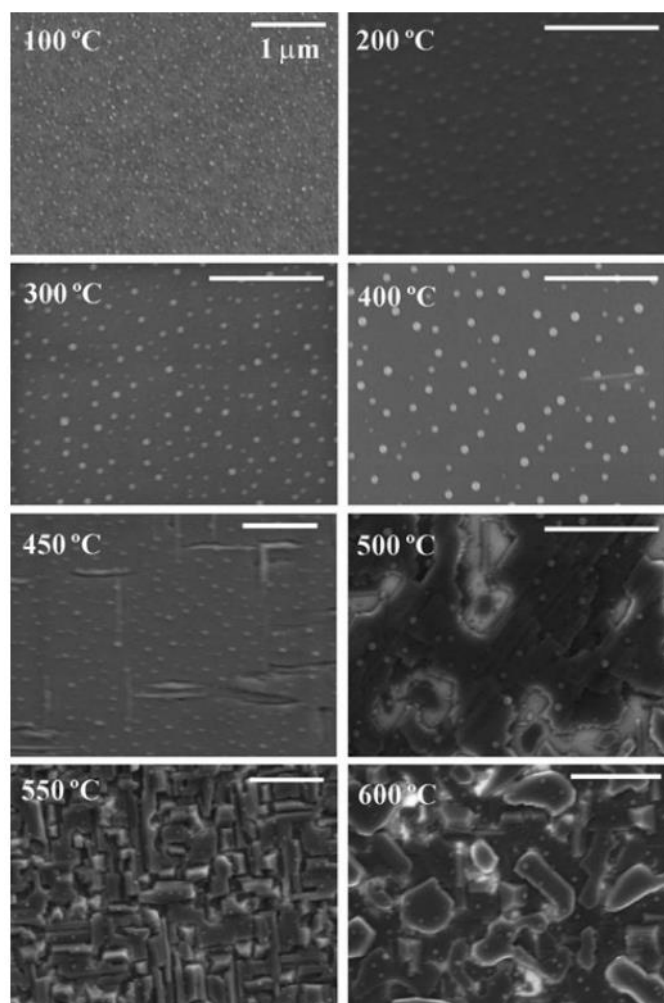


图 2.3 不同温度生长的 FeSe 薄膜的 SEM 图^[34]

2.2.2 改变衬底

报道在 MgO 衬底上生长的 FeSe 超导薄膜的最高超导零电阻转变温度 (T_{c0} , Superconducting zero resistivity transition temperature) 为 8.1 K, SrTiO₃ 衬底最高 T_{c0} 为 8.3 K, LaAlO₃ 最高 T_{c0} 为 3.8 K, CaF₂ 衬底最高 T_{c0} 为 14.1 K, 显著高于其它氧化物衬底的结果。在别的铁基体系也都发现氟化物衬底比氧化物衬底生长出的薄膜 T_c 更高, 给出的原因有 1.氧化物中的氧渗透进薄膜降低了薄膜性能 2.氟化物中 F 渗透进薄膜压缩 a 轴拉伸 c 轴。

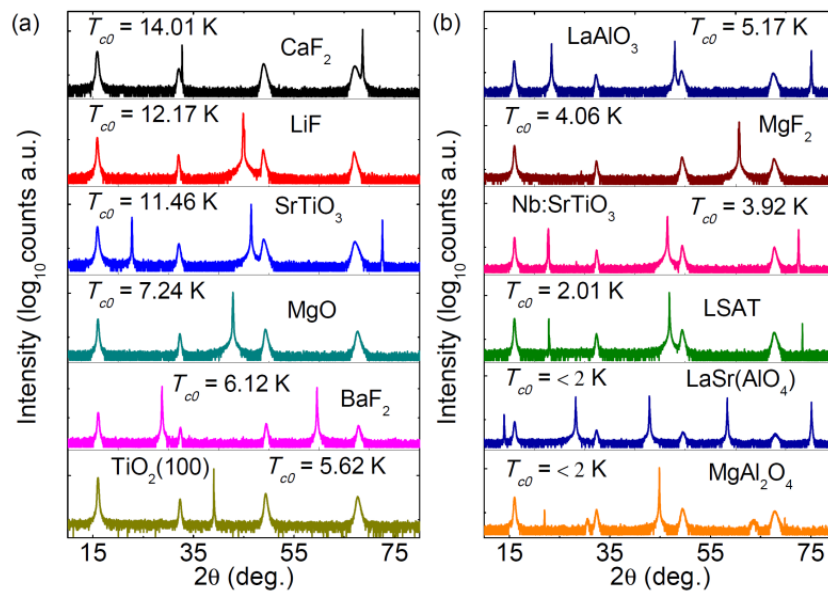
不同衬底的面内和 c 轴晶格常数不同, 对薄膜的应力不同, 可以对合成的相以及某个相的薄膜的性能进行调控。我们一共采取了 12 种衬底来生长薄膜, 分别为 CaF₂、LiF、SrTiO₃、MgO、BaF₂、TiO₂(100)、LaAlO₃、MgF₂、掺 Nb: SrTiO₃、LSAT、(Sr,Lu)AlO₄ 和 MgAl₂O₄。

不同衬底的面内晶格常数与 β -FeSe 相薄膜面内晶格常数的失配度如表 2.1 所示:

表 2.1 不同衬底的面内 C 轴晶格常数及失配度

衬底	外延晶面	外延格点间距(Å)	晶格失配度(%)
CaF ₂	(001)	$a_0 \times \sqrt{2}/2 = 3.8679$	2.60
LiF	(001)	$a_0 = b_0 = 4.0270$	6.82
SrTiO ₃	(001)	$a_0 = b_0 = 3.9050$	3.58
LaAlO ₃	(001)	$a_0 = b_0 = 3.7920$	0.58
TiO ₂	(100)	$b_0 = 4.5930$ $c_0 = 2.9580$	21.83 -21.54
MgO	(001)	$a_0 = b_0 = 4.2110$	11.70
Nb:SrTiO ₃	(001)	$a_0 = b_0 = 3.9050$	3.58
LSAT	(001)	$a_0 = b_0 = 3.8680$	2.60
LaSr(AIO ₄)	(001)	$a_0 = b_0 = 3.7560$	-0.37
MgAl ₂ O ₄	(001)	$a_0 = b_0 = 8.0830$	7.20

相对于块材, 薄膜生长过程中由于受到衬底应力影响其生长温度相较于块材偏低, 生成的薄膜的面内以及 c 轴晶格长度受到衬底晶格的影响。

图 2.4 不同生长温度 FeSe/CaF₂ 薄膜 θ - 2θ Scan XRD 数据

当生长温度固定在 350°C 时, 如图 2.4 所示 MgAl₂O₄ 衬底样品出现微弱杂质相外, 其它薄膜样品均成单一 (001) 取向的 β -FeSe 纯相。CaF₂、LiF 和 SrTiO₃ 衬底

上 β -FeSe 薄膜的 T_c 最高, T_{c0} 分别为 14.01K、12.17K 和 11.46K, 均高于 FeSe 块体的 T_c , 同时也高于或持平于目前所报道的同类样品的最高纪录。

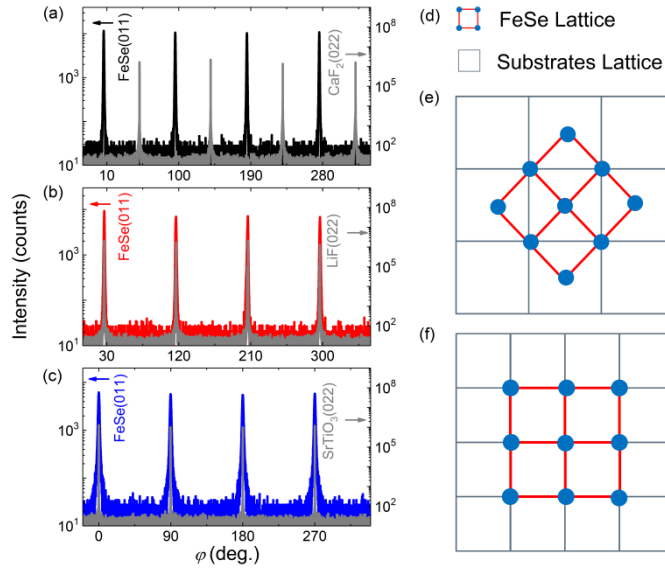


图 2.5 β -FeSe 薄膜 φ Scan XRD 数据。

我们选取 CaF_2 、 LiF 和 SrTiO_3 衬底上的 FeSe 薄膜进行 XRD φ Scan 测试, 结果如图 2.5 所示。XRD φ Scan 数据均展示出高度的四重对称性, 表明样品具有极好的外延性。其中 CaF_2 衬底上的 FeSe 薄膜沿着衬底晶格对角线外延生长, 而 FeSe/ LiF 和 FeSe/ SrTiO_3 样品均沿衬底 a 轴 (b 轴) 方向生长。

然而衬底对薄膜的应力似乎不是影响薄膜性能的关键因素。

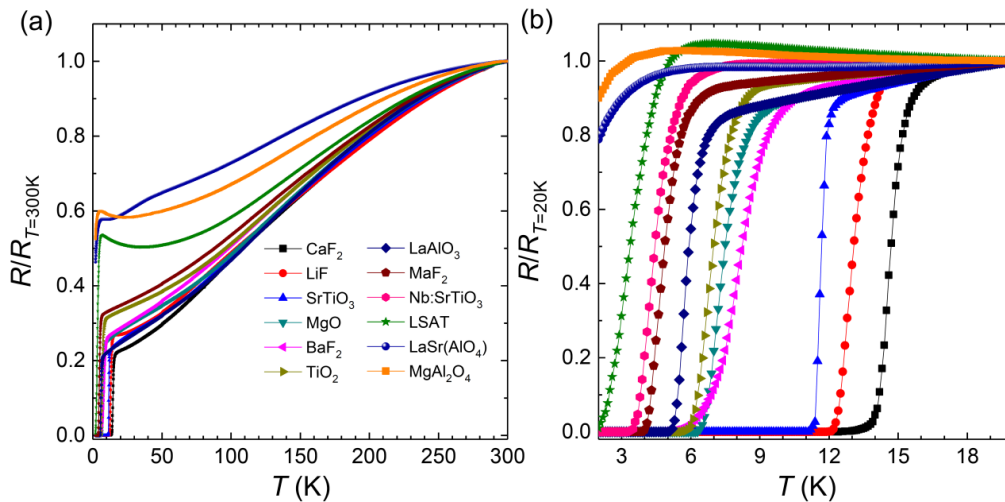


图 2.6 不同衬底 β -FeSe 薄膜温度依赖电阻数据

不同衬底 FeSe 薄膜的 $R-T$ 分别如图 2.6 所示。除 $(\text{Sr},\text{La})\text{AlO}_4$ 和 MgAl_2O_4 衬底上的薄膜样品外, 其它样品均可观测到本征的超导零电阻转变。特别是其中 CaF_2 、

LiF 和 SrTiO₃ 衬底上的薄膜样品的 T_{c0} 分别为 14.01 K、12.17 K 和 11.46 K，它们均高于 FeSe 块体的 T_c ，同时也高于或持平于目前所报道的同类样品的最高纪录。其中 SrTiO₃ 衬底上 FeSe 薄膜也展现出高于 FeSe 块体的超导电性增强，也就是说该超导电性增强并不是氟化物衬底上的薄膜样品所独有的特征。不同衬底薄膜样品的物性参数汇总如表 2.2 所示。

表 2.2 不同衬底 β -FeSe 薄膜样品的详细物性参数

衬底	RRR ($R_{T=300K}/R_{T=20K}$)	c (Å)	T_c (K)		
			Onset	Zero	Δ
CaF ₂	4.42	5.5832	15.17	14.01	1.16
LiF	3.71	5.5791	14.01	12.17	1.84
SrTiO ₃	3.96	5.5693	11.99	11.46	0.53
MgO	3.14	5.5347	9.23	7.24	1.99
BaF ₂	3.48	5.5039	9.24	6.12	3.12
TiO ₂ (100)	3.02	5.5382	7.86	5.62	2.24
LaAlO ₃	4.03	5.5312	6.41	5.17	1.24
MgF ₂	2.88	5.5278	5.51	4.00	1.51
Nb:SrTiO ₃	~	5.5210	5.20	3.92	1.28
LSAT	1.95	5.5278	4.75	2.01	2.74
(La,Sr)AlO ₃	1.70	5.5106	6.93	< 2	~
MgAl ₂ O ₄	1.72	5.5210	5.96	< 2	~

综合不同衬底薄膜样品 T_{c0} 与自身晶格常数 c 以及衬底表面原子间距 d 的关系分别如图 2.7 所示。首先， T_{c0} 与自身晶格常数 c 存在一个明显的正相关依赖关系。一般情况下，不同程度的掺杂（或空位缺陷）和外延应力均会导致薄膜形态的晶格材料具有不同的晶格常数 c 。其次， T_c 与衬底表面原子间距 d 却没有明显的直接依赖关系，这表明不同衬底的外延应力对该厚度薄膜样品的超导电性并无明显的影响。因此，我们有理由推断不同超导电性是由于样品具有不同的 Fe、Se 组分而导致，而 T_c 与衬底外延应力可能没有明显的相关性。

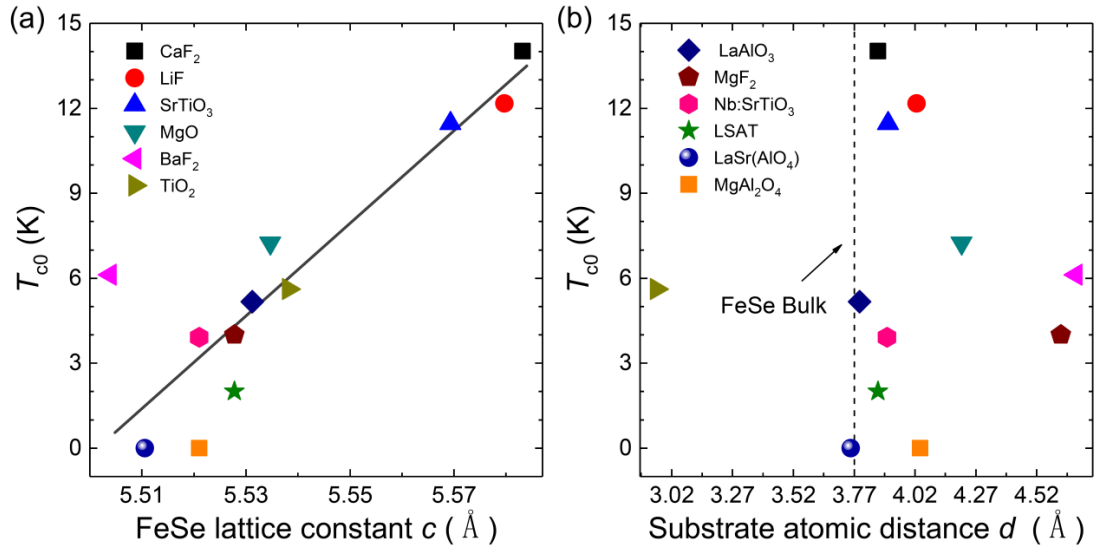


图 2.7 (a)不同衬底 FeSe 薄膜 T_c 与自身晶格常数 c 、(b) T_c 与衬底表面原子间距 d 的关系。

综合上述，我们分别在十二种衬底上成功制备出高质量的 β -FeSe 超导单晶薄膜 (~ 160 nm)，不同衬底分别为：CaF₂、LiF、SrTiO₃、MgO、BaF₂、TiO₂(100)、LaAlO₃、MgF₂、Nb-SrTiO₃、LSAT、(Sr,La)AlO₄ 和 MgAl₂O₄。上述薄膜样品已经具有与块体相类似的性质且在空气中具有相当高的稳定性，不管是结晶质量或 T_c 这些样品均高于或持平于目前同类样品的报道记录，这无疑为 FeSe 后续物性研究提供了重要的样品保障。

2.2.3 膜厚

膜厚对薄膜影响主要是外延应力和界面调控，由于 β -FeSe 具有疏松的二维层状结构，而且每个相邻 Fe₂Se₂ 层之间是通过相对较弱的范德瓦尔斯键进行绑定的，所以衬底所引入的外延应力随着膜厚的增加理应会极快速地得到释放。Imai 等在 CaF₂ 衬底上生长了一系列厚度的 FeSe 薄膜，观察到 T_c 随着膜厚增加而增加，150nm 之后 T_c 略有降低。

我们也进行了系列不同膜厚的薄膜制备实验，该实验中采用 CaF₂ 衬底和同一个 Fe:Se = 1:0.95 的靶材。

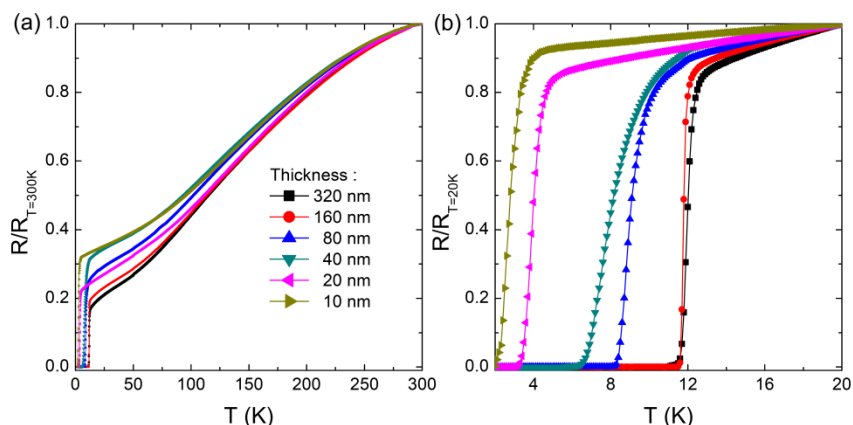
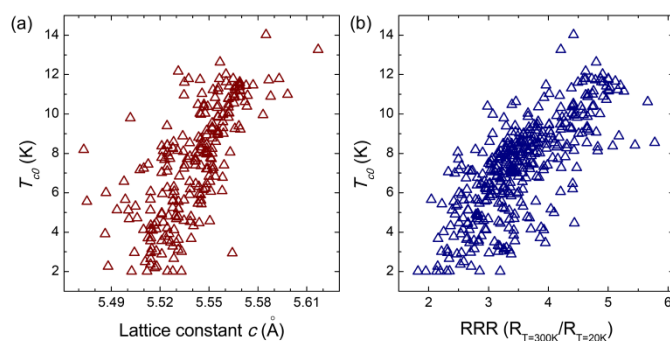


图 2.7 FeSe 薄膜电阻依赖温度数据

不同膜厚薄膜样品的 R-T 数据如图 2.7 所示。当膜厚为 10 nm 时，薄膜样品仍具有 2K 的零电阻转变，这表明样品没有明显的死层而且具有较少的无序缺陷；随着膜厚的增大， T_c 也相应地逐渐提高；当膜厚达到 160 nm 以上时，其 T_c 保持不变，这表明膜厚达到 160 nm 或以上的薄膜样品已具有块体类似的物性，此时衬底所引入的外延应力和界面调控作用已被完全释放，它们对薄膜样品的超导电性没有明显的影响作用。

2.2.4 晶格常数 c 、RRR

目前常规的化学成分分析手段均无法给出可靠的组分直接测量结果。为进一步验证不同 Fe、Se 比例与 β -FeSe 薄膜不同超导电性的关系，我们对 1500 多个薄膜样品数据进行了系统、精细的筛选和统计分析。结果表明薄膜样品 T_c 与晶格常数 c 、RRR 均存在一个正相关的依赖关系，如图 2.8 所示。上述薄膜样品包括不同衬底和不同超导电性的薄膜样品，这表明上述规律在 β -FeSe 薄膜中具有较高的普适性，它们是不依赖衬底的种类而存在的。

图 2.8 Fe Se 薄膜 T_c 与晶格常数 c 、RRR 的关系。

当 β -FeSe 薄膜样品厚度达 160 nm 或以上时衬底所引入的外延应力和界面调控作用已经被完全释放, 此时薄膜样品可认为已具有块体类似行为的物性。此时薄膜样品不同的晶格常数 c 极可能是由于不同的 Fe、Se 比例而导致的, 而不是外延应力。晶体材料具有不同的 RRR 往往是由于不同程度的杂质散射而导致, 而不同程度的杂质散射也往往对应着不同程度的掺杂或空位缺陷。对于 β -FeSe 薄膜而言, 不同的 RRR 也极可能是由于不同的 Fe、Se 比例所导致。总的来说, 我们可以进一步地推测 β -FeSe 薄膜不同的超导电性极可能是由于样品微弱的 Fe、Se 比例差异所导致。

2.2.5 解理, 转移

β -FeSe 具有准二维的层状结构, 相邻的 Fe_2Se_2 层之间主要由弱的范德瓦尔斯力进行绑定, 因此薄膜样品可以进行很好的解理和转移操作。薄膜样品解理、转移所得 FeSe 薄片的表面形貌 SEM 图像和 $R-T$ 数据如图 2.9 所示。薄膜样品经过解理、转移等操作可以得到干净且新鲜的解理面, 这为薄膜样品的非原位的扫描隧道显微镜 (STM, Scanning Tunneling Microscope) 和角分辨光电子能谱 (ARPES, Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) 测量提供了极大的便利。其次, 薄膜解理、转移所得的 β -FeSe 薄片仍可观测到 $T_{c0} = 8.2$ K 的本征超导电性, 这为 FeSe 超导微电子器件应用提供了可能。

β -FeSe 薄膜样品的扫描电子显微镜表面形貌图像 (SEM, Scanning Electron Microscope) 如图 2.10 所示。薄膜样品表面存在直径约为 50 nm 的球状析出物, 这是 PLD 制备所得薄膜的常见特征。 T_c 越高薄膜样品表面则越为平整光滑, 如此我们可以推断薄膜样品的晶格结构越为完美则其超导电性就越高。在 β -FeSe 中, 越为完美的晶格周期也就意味着越小的杂质或缺陷, 也即是 Fe、Se 比例更接近 1:1 的情况。

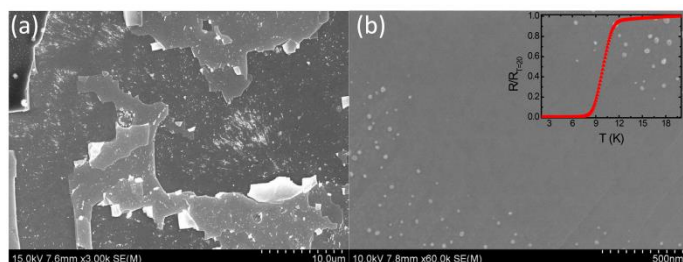
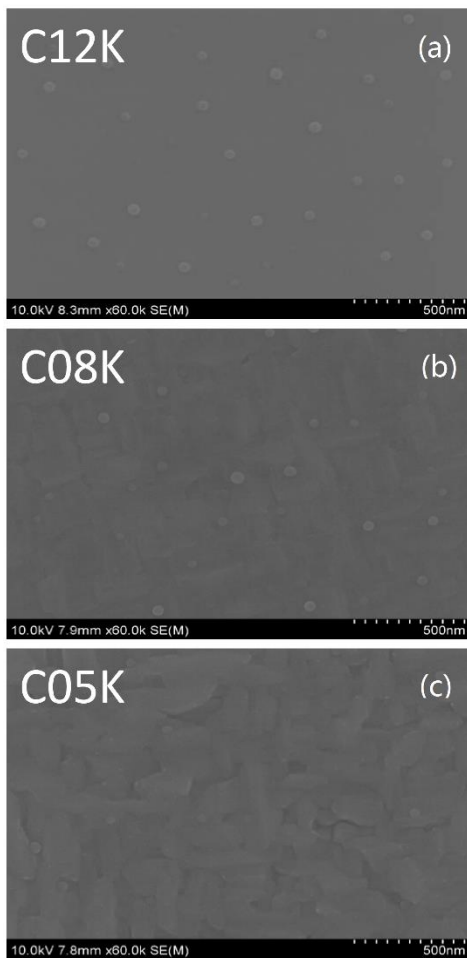


图 2.9 FeSe 薄膜解理和转移后的台阶形貌和解理面 SEM 图像

图 2.10 β -FeSe 薄膜 C12K、C08K 和 C05K 的表面形貌 SEM 图像

2.2.6 可调控 T_c

基于上述系列衬底和不同膜厚的实验结果，我们推断 Fe、Se 比例变化是导致 FeSe 样品 (~ 160 nm) T_c 不同的主要原因。在 PLD 薄膜制备过程中主要有以下三个方面会对薄膜样品的最终 Fe、Se 比例产生影响，它们包括：1) 激光能量密度，2) 靶材名义配比，3) 靶材烧蚀偏析。首先，在 SrTiO_3 薄膜的 PLD 制备过程中，不同的激光能量密度会导致薄膜样品具有不同的 Sr、Ti 比例^[67-69]，而 FeSe 薄膜的 PLD 制备过程也具有类似的情况，如图 2.11 所示；其次，靶材作为薄膜 PLD 制备过程中的沉积物质来源，其名义配比势必会影响样品的最终 Fe、Se 比例；此外，FeSe 靶材激光烧蚀过程中总会存在 Fe、Se 原子具有不同的挥发比例的情况，同一靶材经过多次的激光烧蚀累积也会导致表面化学成分发生改变，这也必然会导致不同批次 FeSe 薄膜样品最终具有不同的 Fe、Se 比例。

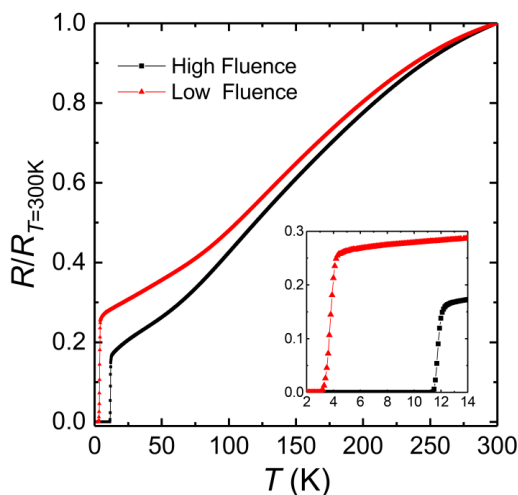


图 2.11 不同激光能量密度 FeSe 薄膜的 $R-T$ 数据。上述薄膜样品均采用 CaF_2 衬底。

为此，我们固定激光能量密度不变，改变靶材的 Fe、Se 比例和利用靶材烧蚀过程产生的化学组分偏析实现了 FeSe 薄膜不同 T_c 的精细调控。该系列样品均采用 CaF_2 衬底且膜厚均控制为 160 nm。

具有不同超导电性的 β -FeSe 薄膜样品的 $R-T$ 数据如图 2.12 示。我们成功制备出 T_{c0} 可从 < 2K 到 14K 连续过度的 β -FeSe 单晶薄膜。我们抽取其中 $T_{c0} = 11$ K 的薄膜样品进行进一步的结构质量表征，如图 2.13，该样品剩余电阻率 $RRR \approx 6.5$ 、摇摆曲线（Rocking Curve）半高峰全宽 $\text{FWHM} = 0.515^\circ$ 表明样品具有较高的结晶质量， φ Scan XRD 数据表现出高度的四重对称性说明样品具有极好外延质量。此外， $T_{c0} = 12$ K 的薄膜样品平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 分别为 29 T 和 66 T，如图 2.14。上述情况均表明该系列的 β -FeSe 超导薄膜具有较高的样品质量。

β -FeSe 的超导电性对 Fe、Se 化学组分比例存在极其敏感的依赖关系。百纳米量级的薄膜样品只具有质量极其微小的 β -FeSe，质量约为 10^{-3} mg 量级。而且基于 PLD 技术的薄膜样品表面总会存在一定量的表面析出物杂质。这些情况大幅度地增大了薄膜样品化学组分分析的误差。因此，在我们的实验中，化合价态光电电子能谱（XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy）、X-射线能量色散能谱（EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrom）和电感耦合等离子体发射光谱（ICP, Inductively Coupled Plasma）等常规的化学成分分析手段均无法给出可靠的直接测量结果。

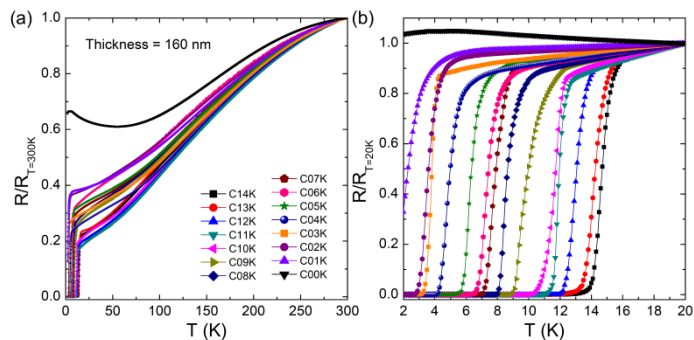


图 2.12 (a)不同 β -FeSe 薄膜的 R - T 数据, (b)局部放大的 R - T 。上述薄膜样品均采用 CaF_2 衬底。

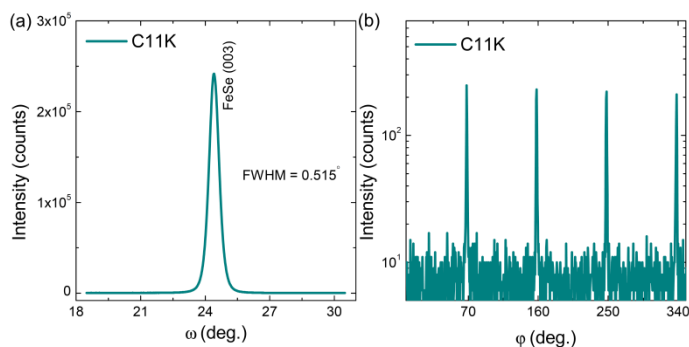


图 2.13 β -FeSe 薄膜 (C11K, $T = 11$ K) 的(a)Rocking Curve 和(b) ϕ Scan XRD

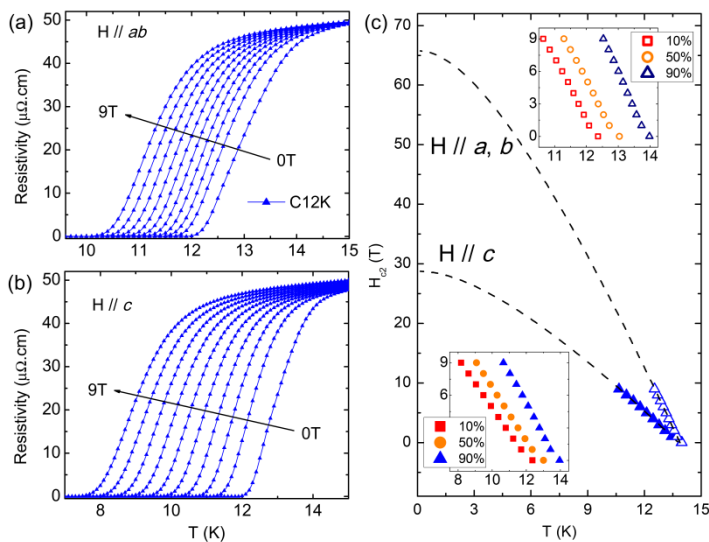


图 2.14 (a)(b)磁场分别为平行 ab 面和 c 轴时 β -FeSe 薄膜的 R - T (c)薄膜平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 。

为进一步验证 Fe, Se 比影响 c 轴长度从而影响 T_c 这一推断, 第一性原理计算的结果表明了增加 0.5 % 的 Fe 含量确实会导致 FeSe 晶格结构 $\Delta c \sim 0.05 \text{ \AA}$ 的变化, 如图 2.15 所示。

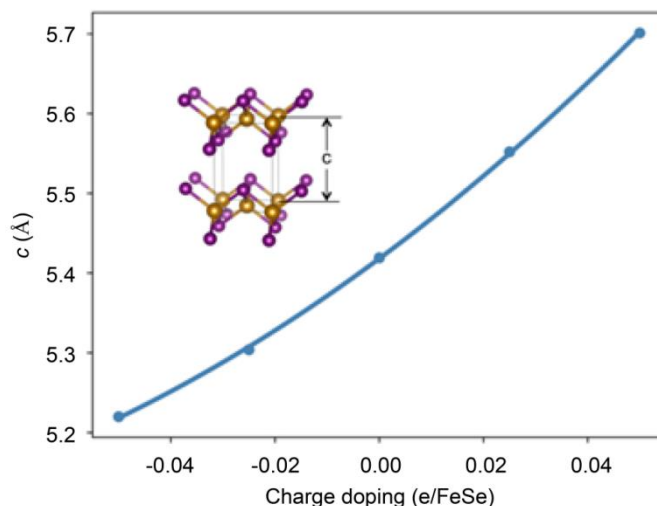


图 2.15 FeSe 晶格常数随 Fe、Se 比例掺杂演化规律的第一性原理计算模拟结果。

2.3 本章小结

本章对 FeSe 薄膜的 PLD 制备的各个条件进行了系统探索。首先尝试了不同的沉积温度，找到了最合适的生长温度为 350°C，并和别人不同温度下生长薄膜的 SEM 图像进行比较。然后在 12 种衬底上都长出了超导转变温度比以往报道高的 FeSe 薄膜。并且大量统计发现 T_c 和薄膜 c 轴长度正相关，但和衬底的 a , b 轴长度没有直接的相关关系，所以推测衬底应力并不影响超导。接下来对膜厚的研究也表明 160nm 以上厚度的薄膜衬底应力已释放完，不再对 T_c 有影响。另外统计 1500 个样品发现 T_c 和薄膜 c 轴、 RRR 都有正相关关系。通过调 Fe、Se 比例实现了 T_c 在 2-14K 范围内的变化。

第 3 章 机器学习方法在材料科学中应用

机器学习源于对人工智能的追求^[68]。1950 年代各种符号方法被尝试用来解决获取知识的问题^[69]，后来基于连接原理的神经网络和感知器被广泛研究^[70]。目前，有几种新的机器方法，比如深度学习被用来大数据分析，在学术界和学术界都引起了人们的关注。机器学习可以通过迭代，特征提取，特征工程发现被隐藏在数据中的知识，而事先我们并不一定知道被发现的将是什么类型的知识。

机器学习在分类，回归等与高维数据相关的任务上表现出很好的适用性。针对在从大量数据库中提取知识并获得洞察力的同时，机器学习从以前的计算学习到可靠的，可重复的决策和结果，因此在许多领域发挥着重要作用。很多我们的日常活动由机器学习算法提供支持，包括欺诈检测，网络搜索，基于文本的情绪分析，信用评分和最佳报价。机器学习在材料科学中的应用可追溯到上个世纪九十年代，机器学习符号等方法和人工神经网络被采用预测腐蚀行为、拉伸和压缩陶瓷基复合材料中纤维/基体界面的强度。随后，机器学习被用来处理材料科学中的各类型问题，如新材料的探索和材料属性预测。

3.1 机器学习解决问题的一般范式

统计学习方法是模型、损失函数、算法构成的，即统计学习方法由三要素构成，可简单表示为：



图 3.1 统计学习的要素构成

机器学习的经典定义如下： $\langle P, T, E \rangle$ ，其中 P ， T 和 E 分别表示绩效，任务和经历。主要的解释是计算机程序从任务 T 中一些类学习经验 E ，绩效测度 P 在 T 中的任务绩效表现为由 P 测量，随着经验 E 增大而改善^[71]。机器学习系统的一般范例给出如下：

$$\text{目标} + \text{样本} + \text{算法} = \text{模型} \quad (3.1)$$

在这里，最终的目标代表的是一般的问题以目标函数的形式表达。样本是一个在某些处方中选择用于研究的人群的子集方式^[72]。一般来说，数据预处理，包括数据清理和特征工程。特征工程通过从元数据中构建特征提供给模型，是机器学习应用的基础。算法主要包括机器学习算法和模型优化算法，是一个自包含的逐步执行一组操作^[73]。机器学习解决问题的一般步骤



图 3.2 机器学习解决问题的步骤

定义问题是第一个步骤，要明确要解决的是分类问题还是回归问题。下一步是数据的搜集和清洗。在材料科学中，原始数据来自计算机模拟和实验测量。这些数据通常是不完整的，未经过归一化不在一个数量级的，因此，在用原始数据构造样本时应该进行清洗原始数据，通常的操作是进行有空值的样本删除、填充以及归一化等。第三步和第二步其实是同步进行的，即进行特征选择。例如，在预测的研究 Li 离子导电性^[74]，虽然有几种内在的和外在的各种特性预计影响离子电导率，但最关键的只有四个最相关的因素，即离子扩散率，平均体积，转变温度和实验温度。因此，使用适当的特征选择^[75]方法来确定最终模型所需要使用的特征子集可以降低维度，减少过拟合等，是整个建模过程中最重要的部分。

第四步是选择合适的模型算法。算法本质上是一个拟合输入数据与输出数据的一组特定的非线性或线性函数。不同的算法适用于不同的问题，比如最近大火的深度学习适用于特征维度大且数据量大的问题，对于一般的材料学问题是不适用的。选择合适算法时要考虑问题本身是回归分类，也要考虑特征维度大小和数据量本身多寡。比如支持向量机（support vector machine, SVM）处理数据量比较小的情况就很合适，而且不容易过拟合。当不知道那种算法合适时甚至可以采用 boost 和 bagging 这些集成学习的方式，多算法融合，投票决定最合适的算法和参数，下一小节会介绍集成学习的两种学习方式。当采用多个算法同时训练时，还要比较这些算法的好坏进行选择。

最后要评估模型的效果，评价其准确率，泛化能力等。二元分类问题的常见的评价指标：预测准确率(accuracy)，覆盖率 (recall)，F1 score。

$$P = \frac{TP}{TP + FP} \quad (3.2)$$

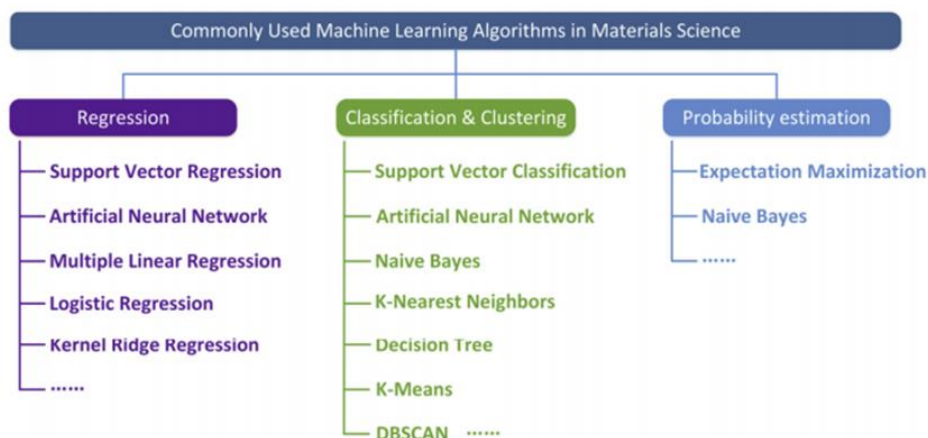
$$R = \frac{TP}{TP + FN} \quad (3.3)$$

$$F1 = \frac{2 \times P \times R}{P + R} = \frac{2 \times TP}{\text{样例总数} + TP - TN} \quad (3.4)$$

另外还有其它评估分类模型的指标接收器操作特征 (ROC) 曲线，逻辑回归损失，铰链损失，混乱矩阵，科恩的卡帕，海明距离，Jaccard 相似系数，覆盖误差，标签排名平均精确度和排名损失。回归问题中，解释方差和决定系数是另外两个常用指数。兰德指数，互信息 (Mutual Information, MI)，轮廓系数是指标用于聚类问题的模型评估。

3.2 经常使用的机器学习算法

选择合适的机器学习算法是像建立一个机器学习系统的关键一步极大地影响了预测的准确性和泛化能力^[76]。概率估计算法主要用于新材料发现，而回归，聚类和分类算法用于宏观上的材料属性预测微水平。另外，机器学习的方法是通常结合各种智能优化算法^[77, 78]，如遗传算法 (Generic Algorithm, GAs)、粒子群优化算法(PSO: Particle swarm optimization)等主要用于优化模型参数。而且，这些优化算法也可以用来执行其它的困难的优化任务^[79]，如空间配置和材料属性的优化。

图 3.3 机器学习在材料学中常用算法^[80]

集成学习通过多个学习器相结合来得到更强的学习器，根据个体学习器的集成方式，可分为串行、并行两种。串行的代表是 **Boosting**，并行的代表是 **Bagging**。从算法来看，**Bagging** 由多个基学习器进行投票，因而每一个基模型就要相对复杂一些以降低偏差（比如每一棵决策树都很深）；而 **Boosting** 采用的策略是在每一次学习中都减少上一轮的偏差，因而在保证了偏差的基础上就要将每一个基分类器简化使得方差更小。二者主要差别在于：**Bagging** 中每个基分类器互不相关，可以并行计算，而 **Boosting** 中训练集要在上一轮结果上进行调整，无法并行计算。**Bagging** 中基分类器是没有加权的，**Boosting** 中基分类器是加权的。

3.3 机器学习在材料学中的应用

当前的研究多是零散式报道，围绕某个小细节展开，缺乏全局变量的研究。同时高温超导没有微观理论和公式可以参照，而机器学习的优势在于可以同时考虑很多个变量，对缺乏理论的领域的的数据予以挖掘出模式，坏数据同样可以作为负样本予以利用。Valentin 等在 ArXiv 上的报道展示了他们利用机器学习模型对 12000 多种已知的超导材料的 T_c 以 10K 为界限进行分类的结果。他们所用的标签是化学组分，准确率高达 92%，给出了 30 种潜在的非铜基非铁基超导材料。Nature 的封面报道“从失败中学习”给出了利用大量“废弃”数据挖掘出有用信息的范例^[81]。能带计算中亦可用机器学习结合密度泛函来计算。相图本质上可以认为是个分类问题，也是机器学习可以发挥作用的领域。XRD、光谱的模式识别也可以用 kmeans 这样的无监督算法来寻找模式。

3.4 本章小结

本章主要介绍了目前材料学中机器学习应用的现状,总的来说还是比较初步,可以应用的方面还很多,在相变、实验数据的模式识别方面可以分别用有监督和无监督的算法。接下来我们会利用几种有监督的学习方法来处理薄膜的生长数据。

第 4 章 机器学习处理 FeSe 薄膜生长数据

正如之前介绍的，用 PLD 生长 FeSe 薄膜可调控的生长条件有很多：实验室环境，真空度，生长温度，气压，激光方面的参数，衬底等。这些条件的变化组合会产生不同的薄膜：超导与否，超导温度的高低。目前生长条件的摸索单单靠人工经验。机器学习很适合用来加速这一过程，因为机器学习可以对以往的经验进行很好的拟合和总结，可以给出更客观和量化的条件优化方向。目前我做的是用机器学习的模型处理已有的薄膜生长条件和 T_c 数据，给出高 T_c 对应的最优生长条件。

4.1 数据预处理

数据需要预处理的方面主要有缺失值处理、去重、数据规范变换。处理缺失值的方法分为三类：删除记录、数据补插和不处理。数据补插方法有 1. 补插均值/中位数/众数 2. 使用固定值 3. 最近邻补插 4. 回归方法 5. 插值法。数据规范化有最大最小规范化，零-均值规范化等。

原始数据共 1000 余条。元数据存在数据缺失，行标签重复等问题。第一步是特征工程进行标签筛选，退火与否，表面电阻，XRD 信息缺失很多，本身也不算生长调控的一部分，这些标签予以舍弃。第二步要去除有缺失数据的行，去除这些行后余下 572 条数据用来建模。其中 T_c onset 是我们要预测的变量，各个生长条件是标签。第三步是把非数值标签转化为数值标签，python 的 sklearn 库里有自带的 label Encoder，将衬底标签转化为连续的数值标签即可。

具体选算法时有两条思路：一是把 T_c 离散化采用分类的算法；另一种是采用回归算法预测连续变化的 T_c 。我分别采用了三种算法的分类和回归并进行比较。

4.2 原本数据的分布

实际记录下来的条件有：1. PLD 情况与外部环境（室温，湿度，靶材），2. 生长条件（背景真空(Torr)，生长温度($^{\circ}$ C)，气压(Torr))，3. 激光参数（激光能量(mJ)，光斑面积(mm^2)，能量密度(J/cm^2)，激光频率(Hz)，溅射时间(min)，总脉冲数)，4. 退火条件（退火温度($^{\circ}$ C)，退火时间(min)，升降温速率($^{\circ}$ C/min))，5.

衬底种类。室温和湿度看似和生长的薄膜没有关系，但温度湿度会影响空气折射率间接影响激光溅射，而且对腔体里的气氛有微弱影响。实验经验上确实有不同季节生长薄膜有差异的规律，而后面建模过程中也发现这两个标签选和不选模型准确率确实有差异，所以这两个标签是必不可少的。

退火条件缺失值过多，将余下的衬底，激光参数，生长条件，外部环境共 8 种作为标签。除掉非超导的样品，原始数据的分布如下：

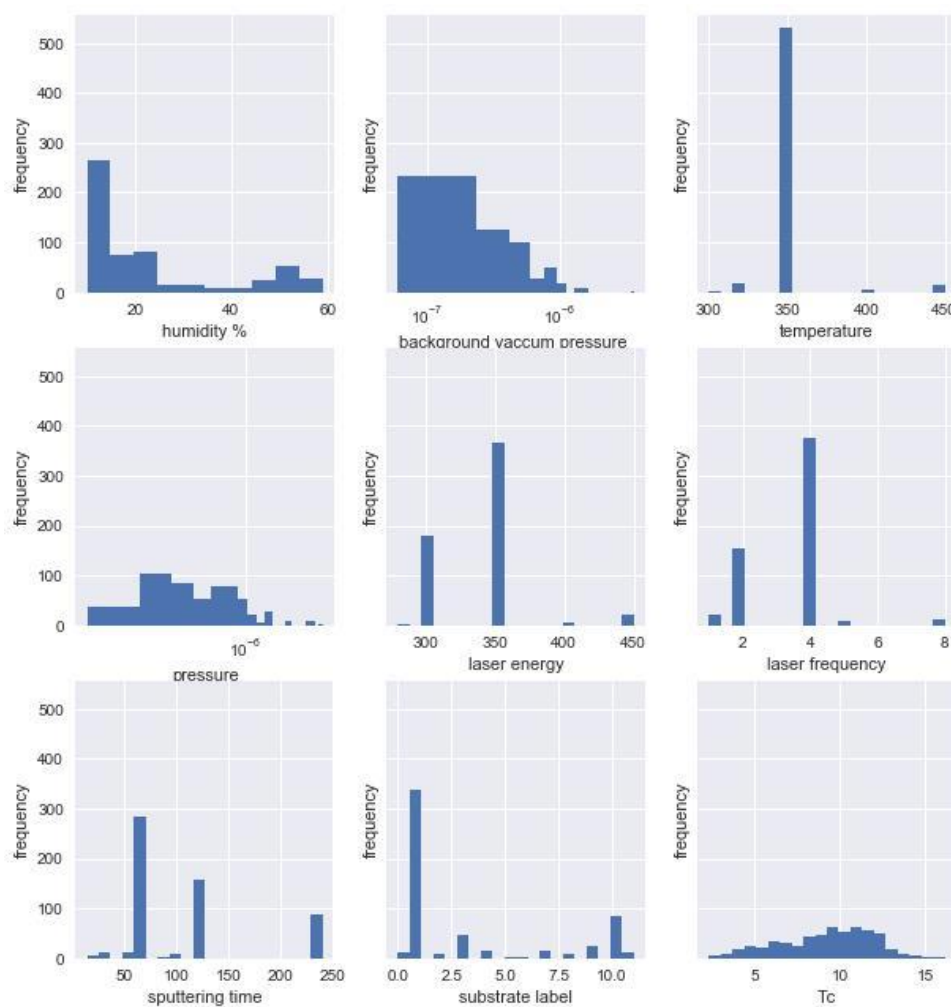


图 4.1 原始数据的标签频率直方图

数据各个标签下样本的不均衡性比较严重，生长温度主要是 350℃，激光能量主要是 350mJ，激光频率主要为 4Hz。这些条件较为固定。因为之前很多文献报道 CaF_2 衬底生长出比含氧衬底 T_c 高的样品，所以 1 号衬底 (CaF_2) 使用最多，样本最多，但对衬底的预测影响不大。

4.3 支持向量机算法

支持向量机所需要设定的参数很少,相对神经网络这种需要巨量调参的算法有很大优势。并且 SVM 的局域最优解必定是全局最优解,这是决策树这种贪心策略和神经网络这种容易陷入局部最优的算法所不能企及的一个优势。

4.3.1 使用 SVM 效果

如果想采用支持向量机这种分类的算法,只能将 T_c 进行离散化,我采取的是四舍五入取整作为分类标签,即 T_c 值相当于文本向量。本算法可以调的参数是惩罚系数 C ,在目标函数里 C 与松弛变量相乘。需要注意的是每个标签要进行归一化处理,因为标签值变化范围是在相差太大。

进行调参后 C 取 10 比较合适,模型得分在 54%。实际值和预测值画在一张图如下图所示,可以看到有把实际值向中间压缩的倾向。

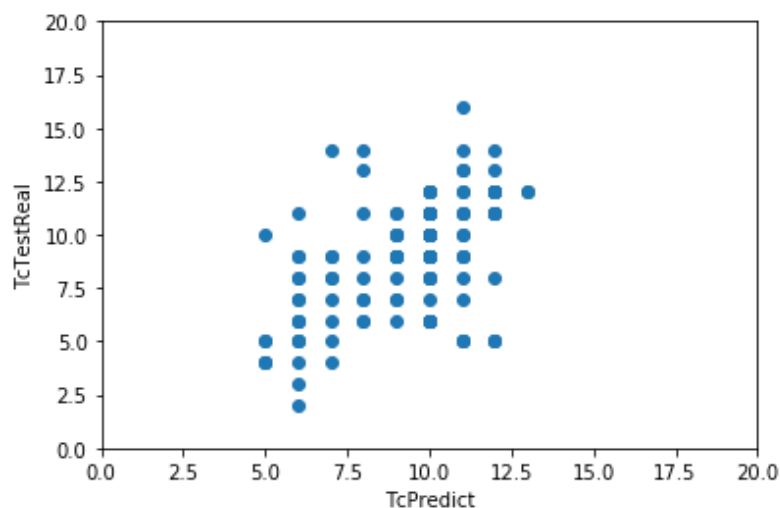


图 4.2 SVM 所预测的 T_c 实际值与预测值散点 (单位 K)

为了找出最优条件,采用标签值“random shot”的方式来寻找,即:湿度范围 (10%,60%),背景真空的范围 $(6,50) \times 10^{-8}$ Torr,温度 (300,450) 摄氏度,气压 $(1,50) 10^{-7}$ Torr,能量 (250,450) mJ,频率 (2,4) Hz (因为溅射频率过高沉积过快成膜质量容易差),溅射时间 (10,250) 分钟,label 取[0,11]闭区间上的整数。

归一化之后，调参效果依旧不好，C 值应取值尽量大使得预测值不至于落在同一个分类。但 C 值取到 1000 这样巨大的值冒着过拟合的风险模型得分也只有 22%。

类似的，采取回归类的算法 support vector regression 效果也是整个预测值的分布相较于真实值被压缩了。

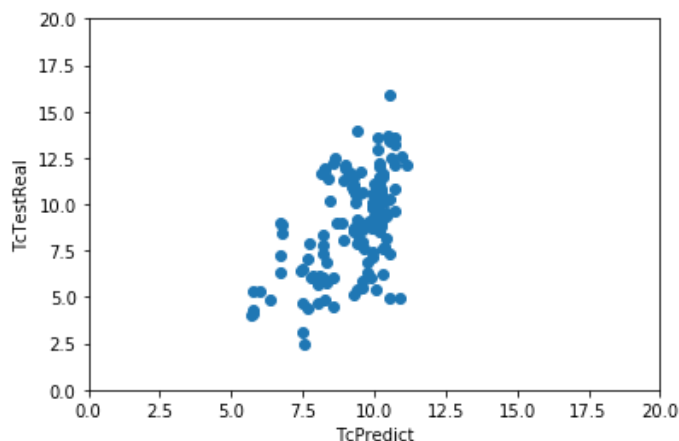


图 4.3 SVR 所预测的 T_c 实际值与预测值散点（单位 K）

出现这种情况的一种可能是样本分布不均衡，占多数的类占的比重太大，svm 只是找到了使损失函数最小化的方法，即把所有样本都预测成多数类。第二种可能是不平衡性并不严重，但是特征不够好，svm 从特征里学不到有用信息，所以为了降低损失函数还是只能全部预测成多数类。这种情况就暗示要改进特征工程了。如果这两种情况都不是，那就要修改损失函数，让少数类被误分的惩罚更大。一般这样会降低总准确率，但会提升少数类的准确率。我们标签数量很多，要分的类别也很多，并不适合用 SVM，所以下面尝试了 GBDT。

4.4 决策树类算法

4.4.1 决策树的原理

决策树是一种采用局部最优构建数的算法，其构建方式由信息熵的增益来决定：

信息熵的公式为

$$H = -\sum p * \log(p) \quad (4.1)$$

对于离散属性算法将计算按其所有可能取值划分所产生节点的信息增益，增益越大意味着使用该属性划分获得的纯度提升越大。ID3 决策树就采用信息增益的办法来构建决策树。

Gini 值的公式为：

$$Gini(D)=1-\sum_{i=1}^n p_i^2 \quad (4.2)$$

类似的，其信息增益为：

$$\Delta Gini(X) = Gini(D) - Gini_x(D) \quad (4.3)$$

意思就是，加入特征 X 以后，数据不纯度减小的程度。所以在做特征选择的时候，我们可以取 $\Delta Gini(X)$ 最大的那个。

4.4.2 决策树的剪枝减小过拟合

决策树除了树的深度没有其它要调的参数，其分类过程一目了然，可解释性很强。但其缺点也是很明显的：其贪心求解的方式导致其可能陷入局部最优，有时决策树分支过多导致过拟合。对于局部最优的问题后面可以采取梯度提升决策树（Gradient boosting decision tree, GBDT）和随机森林（Random forest）这些集成学习的方式来解决。而过拟合可通过剪枝（pruning）进行处理。

4.4.3 GBDT 的原理与结果

GBDT 是以 CART TREE 为基学习器的梯度提升算法。随机森林是一个包含多个决策树的分类器，在构建时数据进行随机性选取，以及待选特征也随机选取。以 12K 为分界，认为大于 12K 的属于高 T_c 样品，随机构建 100000 个数据点，将 T_c 大于 12K 的结果筛选出来，预测值高于 12K 的生长条件的分布如图 4.4。

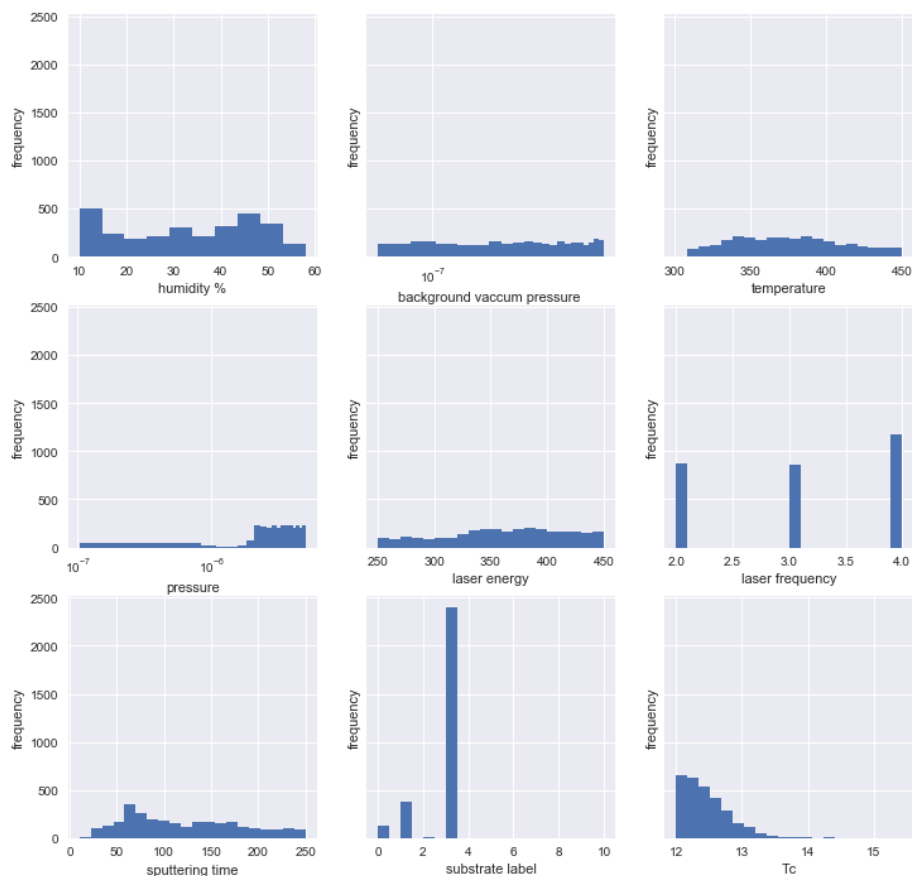


图 4.4 GBDT 预测的分布

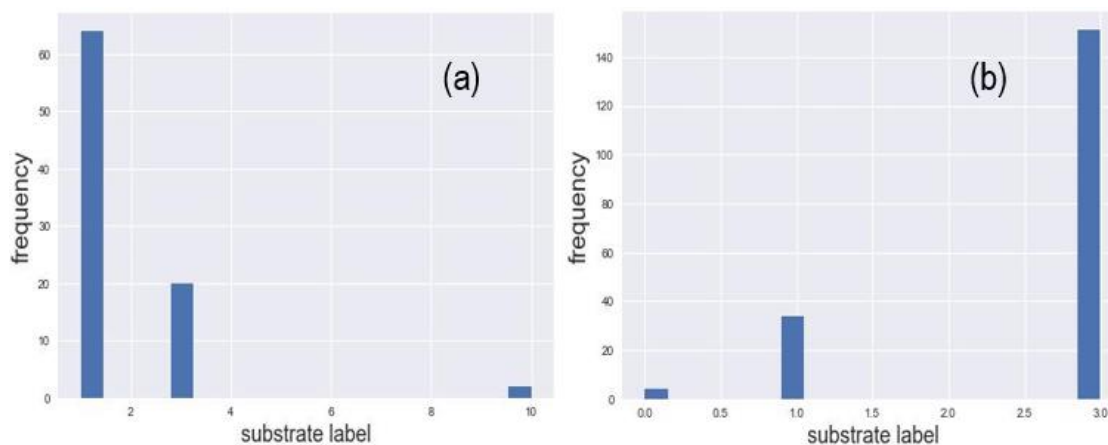


图 4.5 (a) 原始数据中 T_c onset 大于 12K 衬底的分布，(b) GBDT 模型预测的 T_c onset 大于 12K 衬底的分布

从图 4.5 以看到原始数据中 T_c onset 大于 12K 的衬底主要是 1 号 CaF_2 ，其次是 3 号 LiF ，还有少量 10 号衬底 STO 。GBDT 模型预测的 T_c onset 大于 12K 的衬底分别为 0 号 BaF_2 ，1 号 CaF_2 ，3 号 LiF ， LiF 的频率最高，生长出高 T_c 的样品概率是最大的。

4.5 本章小结

与单晶生长相比，薄膜生长过程的影响因素很多，多变量导致样品生长条件摸索周期很长。机器学习技术的兴起让对大量的数据挖掘分析模式发掘人工未能注意到的点提供方便。为了分析影响薄膜生长的关键因素，寻找能生长出更高 T_c 薄膜的最佳生长条件，对已有的生长数据建立了两种机器学习模型进行比较，给出结果表明衬底是比较显著容易研究的。GBDT 模型给出的统计结果是氟化物相比于氧化物更容易生长高 T_c 的衬底，这与很多铁基超导薄膜生长的文献报道相符合。

目前由于数据量不够大，只是一个粗浅的尝试。积累了更多数据之后机器学习方法将更加可靠也更能发挥作用。

第 5 章 全文总结与展望

本文主要研究了 FeSe 薄膜的 PLD 制备的各个条件，在实验上优化了生长温度、衬底、膜厚等条件，统计得出了 T_c 与样品晶格常数、 RRR 的关系。尝试用机器学习方法建立生长条件和 T_c 的模型，并研究了生长条件与 T_c 的关系。

第一章简要介绍了超导的几个重要历史节点、铁基超导体中常见的 FeAs 基与 FeSe 基体系，介绍了 FeSe 薄膜常规厚度薄膜的制备的研究意义，将近些年的 FeSe 薄膜制备方面文献资料汇总成表。

第二章首先分析了 PLD 制备 FeSe 薄膜的研究现状。然后介绍了 PLD 技术的原理和靶材制备。最后对各个生长条件进行了探索与优化，得出以下结论：

1. 在 50°C - 650°C 的温度区间里改变生长温度得到纯相样品，并对其 XRD 表征发现 350°C 是最佳成相的沉积温度。当温度高于 550°C 时，薄膜样品开始出现 β -FeSe 的 (101) 取向以及 δ -FeSe 杂相，随着加热温度的进一步提高， δ -FeSe 杂相的比重继续增大，甚至分解产生氧化铁。从文献里不同温度下的样品表面 SEM 图可以看到成相比较好时薄膜表面平整，有球状析出物。

2. 在 CaF_2 、 LiF 、 SrTiO_3 、 MgO 、 BaF_2 、 $\text{TiO}_2(100)$ 、 LaAlO_3 、 MaF_2 、掺 Nb: SrTiO_3 、LSAT、 $(\text{Sr},\text{La})\text{AlO}_4$ 和 MgAl_2O_4 这 12 种衬底上成功制备出高质量的 β -FeSe 超导薄膜，其中 CaF_2 、 LiF 和 SrTiO_3 衬底上薄膜样品的 T_c 要优于其它衬底薄膜样品，分别为 14.01 K、12.17 K 和 11.46 K，它们均高于 FeSe 块体的 T_c 。并且发现 T_c 与衬底的表面原子间距无关。

3. 通过生长 10-320nm 不同厚度的薄膜并测量其 T_c 发现：在膜厚低于 160nm 时， T_c 随膜厚增加而增加；膜厚达到 160 nm 或以上时，其 T_c 保持不变，薄膜样品已具有块体类似的物性，此时衬底所引入的外延应力和界面调控作用已被完全释放，它们对薄膜样品的超导电性没有明显的影响作用。

4. 通过对 1500 多个薄膜样品数据进行了系统、精细的筛选和统计分析，我们发现薄膜样品 T_c 与晶格常数 c 、 RRR 均存在一个正相关的依赖关系，且上述两个规律在 β -FeSe 薄膜中具有极高的普适性。

5. 通过改变靶材的 Fe、Se 组分比例，我们成功在 CaF_2 衬底上得到 T_c 可在 < 2 K 到 14 K 连续可调控的高质量 β -FeSe 单晶薄膜样品。进一步推断由于 Fe、Se 比

例的微弱变化而导致 T_c 的变化，与不同衬底的外延应力并无明显直接联系。但遗憾的是目前常规的化学组分测量手段不足以分辨出微弱的 Fe、Se 比例变化。

第三章介绍了机器学习在材料学中的应用，包括机器学习建立模型并进行预测的一般方法，以及目前常用的算法。在材料学中引入机器学习作为一种正在发展的方法，应当得到关注。

第四章用机器学习的方法处理了 FeSe 薄膜的生长数据，对生长条件和 T_c 的关系进行了建模分析，以期获得高 T_c 样品的生长条件分布图。初步结果表明氟化物为更容易生长出高 T_c 薄膜的衬底，与实验报道相一致。

在大数据量的问题上机器学习更有优势，建立好机器学习的模型后，能快速的在各种问题上迁移。随着数据量的增大与模型的进一步优化，可以期待未来机器学习模型对薄膜生长条件预测具有更好的指导意义，因而能够获得大量实验数据的材料基因工程将备受期待。

参考文献

- [1] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, J. Zaanen, From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature* **518**, 179-186 (2015).
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189-193 (1986).
- [3] S. J. Singh, J. Prakash, A. K. Ganguli, S. Patnaik, Iron based layered superconductor $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{FeAs}$ with $T_c = 26.45$ K. *AIP Conference Proceedings* **1**, 42 (2008).
- [4] Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao, Superconductivity at 55K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215-2216 (2008).
- [5] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP . *Journal of the American Chemical Society* **128**, 10012-10013 (2006).
- [6] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3296-3297 (2008).
- [7] H. Ogino, Superconductivity at 17 K in $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$: a new superconducting layered pnictide oxide with a thick perovskite oxide layer. *Superconductor Science & Technology* **22**, 503-505 (2009).
- [8] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H. H. Wen, Transition of stoichiometric $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ to a superconducting state at 37.2 K. *Phys.Rev.B* **79**, 1377-1381 (2009).
- [9] S. Shinya, O. Hiraku, K. Naoto, K. Yukari, K. Kohji, S. Jun-ichi, K. Hisashi, T. Hideki, Superconductivity in a new iron pnictide oxide $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg},\text{Ti})_2\text{O}_6)$. *Superconductor Science and Technology* **23**, 045001 (2010).
- [10] K. W. Lee, W. E. Pickett, $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$: A nanolayered bimetallic iron pnictide superconductor. *EPL (Europhysics Letters)* **89**, 57008 (2010).
- [11] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen, Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys.Rev.B* **82**, (2010).
- [12] D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, X. J. Zhou, Electronic origin of high-temperature

- superconductivity in single-layer FeSe superconductor. *Nature Communications* **3**, 931 (2012).
- [13] A. Rahman, A. Hossen, Brief Review on Iron-Based Superconductors Including Their Characteristics and Applications. *ASRJETS* **11**, 2313 (2015).
- [14] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, D. F. Fang, Superconductivity at 43 K in SmFeAsO_{1-x}F_x. *Nature* **453**, 761 (2008).
- [15] R. Zhi-An, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, Y. Jie, L. Wei, Y. Wei, S. Xiao-Li, L. Zheng-Cai, S. Li-Ling, Z. Fang, Z. Zhong-Xian, Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides ReFeAsO_{1-δ} (Re = rare-earth metal) without fluorine doping. *Europhysics Letters* **83**, 17002 (2008).
- [16] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂. *Physical Review Letters* **101**, 107006 (2008).
- [17] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, C.-W. Chu, Superconducting Fe-based compounds (A_{1-x}Sr_x)Fe₂As₂ with A=K and Cs with transition temperatures up to 37 K. *Physical Review Letters* **101**, 107007 (2008).
- [18] S. Parasharam Maruti, M. Kiichi, K. Hijiri, E. Hiroshi, I. Akira, Superconductivity at 26 K in (Ca_{1-x}Na_x)Fe₂As₂. *Applied Physics Express* **1**, 081702 (2008).
- [19] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, C. Q. Jin, The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications* **148**, 538-540 (2008).
- [20] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, S. J. Clarke, Structure and superconductivity of LiFeAs. *Chemical Communications*, **45**, 5918-5920 (2008).
- [21] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, A. M. Guloy, LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c = 18$ K. *Physical Review B* **78**, 060505 (2008).
- [22] C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, Y. Y. Xue, The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs. *Physica C Superconductivity & Its Applications* **469**, 326-331 (2009).
- [23] S. Zhang, X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, X. Yu, Z. Lin, Y. Zhao, L. Wang, Y. Ding, H. Mao, Superconductivity at 31 K in the "111"-type iron arsenide superconductor Na_{1-x}FeAs induced by pressure. *Epl* **88**, 47008 (2012).
- [24] Z. Deng, X. C. Wang, Q. Q. Liu, S. J. Zhang, Y. X. Lv, J. L. Zhu, R. C. Yu, C. Q. Jin, A new "111" type iron pnictide superconductor LiFeP. *EPL (Europhysics Letters)* **87**, 37004 (2009).

-
- [25] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7K under pressure. *Nature Materials*, **8**, 630 (2009).
- [26] L. Wang, High temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Applied Physics Letters* **29**, 37402-37405(37404) (2012).
- [27] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, R. J. Cava, Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor Fe(1.01)Se. *Physical review letters* **103**, 057002 (2009).
- [28] M. J. Wang, J. Y. Luo, T. W. Huang, H. H. Chang, T. K. Chen, F. C. Hsu, C. T. Wu, P. M. Wu, A. M. Chang, M. K. Wu, Crystal Orientation and Thickness Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Tetragonal FeSe_{1-x} Thin Films. *Physical Review Letters* **103**, 117002 (2009).
- [29] Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, S. Zhang, B. Xu, B. R. Zhao, Preparation and superconductivity of iron selenide thin films. *J Phys Condens Matter* **21**, 235702 (2009).
- [30] Y. F. Nie, E. Brahim, J. I. Budnick, W. A. Hines, M. Jain, B. O. Wells, Suppression of superconductivity in FeSe films under tensile strain. *Applied Physics Letters* **94**, 242505 (2009).
- [31] T. K. Chen, J. Y. Luo, C. T. Ke, H. H. Chang, T. W. Huang, K. W. Yeh, C. C. Chang, P. C. Hsu, C. T. Wu, M. J. Wang, Low-temperature fabrication of superconducting FeSe thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **519**, 1540-1545 (2010).
- [32] S. G. Jung, N. H. Lee, E. M. Choi, W. N. Kang, S. I. Lee, T. J. Hwang, D. H. Kim, Fabrication of FeSe_{1-x} superconducting films with bulk properties. *Physica C Superconductivity* **470**, 1977-1980 (2010).
- [33] M. Jourdan, S. T. Haaf, Preparation, characterization, and upper critical field of epitaxial FeSe thin films. *Journal of Applied Physics* **108**, 14262 (2010).
- [34] A. Tsukada, K. E. Luna, R. H. Hammond, M. R. Beasley, J. F. Zhao, S. H. Risbud, Pulsed laser deposition conditions and superconductivity of FeSe thin films. *Applied Physics A* **104**, 311-318 (2011).
- [35] R. Schneider, A. G. Zaitsev, D. Fuchs, H. V. Löhneysen, Superconducting and Insulating Phases of Disordered FeSe Thin Films in a Magnetic Field. *Journal of Low Temperature Physics* **178**, 118-127 (2015).
- [36] R. Schneider, A. G. Zaitsev, D. Fuchs, V. L. H. H, Superconductor-insulator quantum phase transition in disordered FeSe thin films. *Physical Review Letters* **108**, 257003 (2012).

- [37] F. Nabeshima, Y. Imai, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Maeda, Enhancement of the superconducting transition temperature in FeSe epitaxial thin films by anisotropic compression. *Applied Physics Letters* **103**, 172602 (2013).
- [38] A. Maeda, F. Nabeshima, H. Takahashi, T. Okada, Y. Imai, I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, A. Ichinose, Synthesis, characterization, Hall effect and THz conductivity of epitaxial thin films of Fe chalcogenide superconductors. *Applied Surface Science* **312**, 43-49 (2014).
- [39] J. Shiogai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, A. Tsukazaki, Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO₃ and MgO. *Nature Physics* **12**, 42 (2015).
- [40] Y. Imai, Y. Sawada, F. Nabeshima, A. Maeda, Suppression of phase separation and giant enhancement of superconducting transition temperature in FeSe_(1-x)Te_(x) thin films. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112**, 1937 (2015).
- [41] W. Qiu, Z. Ma, Y. Liu, X. Wang, S. X. Dou, Transition from insulator to superconductor and significant enhancement of superconductivity in FeSe films via tuning Fe-vacancy disorders. *Physics* **43**, 852 (2015).
- [42] Y. Imai, Y. Sawada, D. Asami, F. Nabeshima, A. Maeda, Superconducting properties of FeSe_{1-x}Te_x films with x=0-0.4. *Physica C Superconductivity* **530**, 42 (2016).
- [43] W. Qiu, Z. Ma, D. Patel, L. Sang, C. Cai, M. A. H. Shahriar, Z. Cheng, X. Wang, S. X. Dou, The Interface Structure of FeSe Thin Film on CaF₂ Substrate and its Influence on the Superconducting Performance. *Acs Applied Materials & Interfaces* **9**, 52 (2017).
- [44] Y. Imai, Y. Sawada, F. Nabeshima, D. Asami, M. Kawai, A. Maeda, Control of structural transition in FeSe_{1-x}Te_x thin films by changing substrate materials. *Sci Rep* **7**, 46653 (2017).
- [45] L. Li, Z. R. Yang, Y. P. Sun, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. H. Zhang, Superconductivity and magnetism in FeSe thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Superconductor Science & Technology* **24**, 015010 (2011).
- [46] S. Demura, T. Ozaki, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, H. Hara, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, T. Yamaguchi, H. Takeya, Electrochemical synthesis of iron-based superconductor FeSe films. *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 043702-043702-043703 (2011).
- [47] S. Demura, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Hara, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, S. J. Denholme, Y. Mizuguchi, T. Yamaguchi, Electrodeposition as a new route to synthesize superconducting FeSe. *Solid State Communications* **154**, 40-42 (2013).
- [48] O. Tkachenko, A. Morawski, A. J. Zaleski, P. Przyslupski, T. Dietl, R. Diduszko, A. Presz, K. Werner-Malento, Synthesis, Crystal Growth and Epitaxial Layers Growth

- of FeSe_{0.88} Superconductor and Other Poison Materials by Use of High Gas Pressure Trap System. *Journal of Superconductivity & Novel Magnetism* **22**, 599-602 (2009).
- [49] S. Agatsuma, T. Yamagishi, S. Takeda, M. Naito, MBE growth of FeSe and Sr_{1-x}K_xFe₂As₂. *Physica C Superconductivity* **470**, 1468-1472 (2010).
- [50] C. L. Song, Q. K. Xue, Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe Superconductor. *Science* **332**, 1410-1413 (2011).
- [51] C. L. Song, Y. L. Wang, Y. P. Jiang, Z. Li, L. Wang, K. He, X. Chen, X. C. Ma, Q. K. Xue, Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene. *Physical Review B* **84**, 020503(R) (2011).
- [52] M. K. Wu, F. C. Hsu, K. W. Yeh, T. W. Huang, J. Y. Luo, M. J. Wang, H. H. Chang, T. K. Chen, S. M. Rao, B. H. Mok, The development of the superconducting PbO-type β -FeSe and related compounds. *Physica C Superconductivity & Its Applications* **469**, 340-349 (2009).
- [53] T. Geetha Kumary, D. K. Baisnab, J. Janaki, A. Mani, A. T. Satya, R. M. Sarguna, P. K. Ajikumar, A. K. Tyagi, A. Bharathi, Superconducting Fe_{1+ δ} Se_{1-x}Tex thin films: growth, characterization and properties. *Superconductor Science & Technology* **22**, 095018 (2009).
- [54] E. Bellingeri, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marre, S. Congiu, M. R. Cimberle, M. Tropeano, A. S. Siri, A. P. C. Ferdeghini, High quality epitaxial FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films grown on SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition. *Superconductor Science & Technology* **22**, 32-32 (2009).
- [55] W. Si, J. Zhou, Q. Jie, I. Dimitrov, V. Solovyov, P. D. Johnson, J. Jaroszynski, V. Matias, C. Sheehan, Q. Li, Iron-chalcogenide FeSe_{0.5}Te_{0.5} coated superconducting tapes for high field applications. *Applied Physics Letters* **98**, 034005 (2011).
- [56] P. Mele, K. Matsumoto, Y. Haruyama, M. Mukaida, Y. Yoshida, T. Kiss, Fabrication of Fe--Te--S Superconducting Epitaxial Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Applied Physics Express* **2**, 073002 (2009).
- [57] Y. Imai, R. Tanaka, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Maeda, Superconductivity of FeSe_{0.5}Te_{0.5} Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, 023101 (2009).
- [58] S. X. Huang, C. L. Chien, V. Thampy, C. Broholm, Control of Tetrahedral Coordination and Superconductivity in FeSe_{0.5}Te_{0.5} Thin Films. *Physical Review Letters* **104**, 217002 (2010).
- [59] E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marre, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, C. Ferdeghini, $T_c=21$ K in epitaxial FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films with biaxial compressive strain. *Applied Physics Letters* **96**, 3296 (2010).

- [60] Q. Wang, Z. Li, W. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, W. Li, H. Ding, Y. Ou, P. Deng, K. Chang, Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃. *Chinese Physics Letters* **29**, 037402 (2012).
- [61] Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, Systematic Comparison of Eight Substrates in the Growth of FeSe_{0.5}Te_{0.5} Superconducting Thin Films. **3**, 043102 (2010).
- [62] E. Bellingeri, S. Kawale, V. Braccini, R. Buzio, A. Gerbi, A. Martinelli, M. Putti, I. Pallecchi, G. Balestrino, A. Tebano, Tuning of the superconducting properties of FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films through the substrate effect. *Superconductor Science & Technology* **25**, 336-348 (2012).
- [63] M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiya, I. Tsukada, Y. Imai, A. Maeda, Empirical Selection Rule of Substrate Materials for Iron Chalcogenide Superconducting Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 0104 (2011).
- [64] A. Ichinose, I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, Microscopic analysis of the chemical reaction between Fe(Te,Se) thin films and underlying CaF₂. *Superconductor Science & Technology* **26**, 75002 (2012).
- [65] A. Ichinose, I. Tsukada, F. Nabeshima, Y. Imai, Induced lattice strain in epitaxial Fe-based superconducting films on CaF₂ substrates: A comparative study of the microstructures of SmFeAs(O,F), Ba(Fe,Co)₂As₂, and FeTe_{0.5}Se_{0.5}. *Applied Physics Letters* **104**, 3296 (2014).
- [66] I. Tsukada, A. Ichinose, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, Origin of lattice compression of FeSe_{1-x}Te_x thin films on CaF₂ substrates. *Aip Advances* **6**, 3296 (2016).
- [67] T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro, H. Koinuma, Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* **87**, 241919 (2005).
- [68] S. J. Russell, P. Norvig, Artificial Intelligence, A Modern Approach. Second Edition. *Applied Mechanics & Materials* **263**, 2829-2833 (2003).
- [69] F. Rosenblatt, The perception: a probabilistic model for information storage and organization in the brain. (MIT Press, 1988), pp. 386-408.
- [70] A. Vahed, C. W. Omlin, in International Conference on Neural Information Processing, 1999. Proceedings. ICONIP. (1999), vol.712. pp. 712-717
- [71] T. M. Mitchell, *Machine learning and data mining*. (Horwood Publishing, 2007), pp. 30-36.
- [72] R. Peck, C. Olsen, J. L. Devore, Introduction to Statistics and Data Analysis (with ThomsonNOW Printed Access Card). (Duxbury Press, 2007), pp. 205.

-
- [73] Glossary of Terms. *Machine Learning* **30**, 271-274 (1998).
- [74] F. Koji, S. Atsuto, K. Yukinori, K. Akihide, K. Ippei, S. Kazuki, C. A. J. Fisher, M. Hiroki, T. Isao, Accelerated Materials Design of Lithium Superionic Conductors Based on First-Principles Calculations and Machine Learning Algorithms. *Advanced Energy Materials* **3**, 980-985 (2013).
- [75] I. Guyon, A. Elisseeff, in Joint International Conference on Artificial Neural Networks and Neural Information Processing. (2003), pp. 737-744.
- [76] C. M. Bishop, Pattern recognition and machine learning. *IEEE Transactions on Information Theory* **9**, 257-261 (2007).
- [77] J. F. Pei, C. Z. Cai, Y. M. Zhu, B. Yan, Modeling and Predicting the Glass Transition Temperature of Polymethacrylates Based on Quantum Chemical Descriptors by Using Hybrid PSO-SVR. *Macromolecular Theory & Simulations* **22**, 52-60 (2013).
- [78] S. F. Fang, M. P. Wang, W. H. Qi, F. Zheng, Hybrid genetic algorithms and support vector regression in forecasting atmospheric corrosion of metallic materials. *Computational Materials Science* **44**, 647-655 (2008).
- [79] W. Paszkowicz, K. D. M. Harris, R. L. Johnston, Genetic algorithms: A universal tool for solving computational tasks in Materials Science. *Computational Materials Science* **45**, ix-x (2009).
- [80] Y. Liu, T. Zhao, W. Ju, S. Shi, Materials discovery and design using machine learning. *Journal of Materiomics* **3**, 42 (2017).
- [81] P. Raccuglia, K. C. Elbert, P. D. Adler, C. Falk, M. B. Wenny, A. Mollo, M. Zeller, S. A. Friedler, J. Schrier, A. J. Norquist, Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments. *Nature* **533**, 73 (2016).

个人简历及发表文章目录

作者简历:

2011年09月——2015年06月,在武汉大学物理科学与技术学院获得学士学位。

2015年09月——2018年06月,在中国科学院物理研究所攻读硕士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

[1] **Yang Hua**, Feng Zhong Pei, Lin Ze-feng, Hu Wei, Qin Ming Yang, Zhu Beiyi, Yuan Jie, Jin Kui. Preparation and Characterization of High Quality FeSe Single Crystal Thin Films. Acta Phys. Sin. 已接收

[2] Jia Yan Li, **Yang Hua**, Yuan Jie, Yu He Shan, Feng Zhong-Pei, Xia Hai Liang, Shi Yu Jun, He Ge, Hu Wei, Long You-Wen Zhu Bei Yi and Jin Kui. A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors. Acta Phys. Sin. 64 (2015) 0217402

[3] Yuan Jie, He Ge, **Yang Hua**, Y. Shi, B.Y.Zhu and Kui Jin. Research trends in electron-doped cuprate superconductors. Sci. China-Phys. Mech. Astron. 58 (2015) 107401

致 谢

值此论文即将完成之际，我首先要感谢我的导师金魁研究员。我的硕士论文是在金老师的辛勤指导下完成的。感谢金老师一直以来耐心的指导和教诲，一步步带我走上科研的道路，从选题到论文指导，从科研到生活的方方面面给了我巨大的帮助。金老师在科研兴趣上给予了我极大的自由度，让我能按照兴趣调研学习机器学习方面的知识并在本组的实验数据上尝试应用。谨向导师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

其次，我要感谢袁洁老师。袁老师不仅在实验和写作上让我获益良多，在思想上经常开导我，认真帮我分析，让我避免在思想和情绪方面有波动。在此我再次感谢袁老师在生活上对我的照顾和在实验及写作上对我的悉心指导。

同时，我要感谢朱北沂老师，朱老师在论文写作上给予了我很大的帮助。朱老师不厌其烦地教我如何更有逻辑的组织文章，如何配图，修改润色语言，还帮我解决心理方面的顾虑。在此我再次感谢朱老师对我无私的帮助。

感谢冯中沛师兄在实验和写作上的无私帮助，感谢师兄在实验任务很重的情况下还在论文写作方面给予我大量帮助，没有师兄的无私帮助我很难顺利完成毕业论文写作。特别感谢董晓莉老师在评阅论文时给我的诸多建议和耐心指导！

谨在此向多年来给予我关心和帮助的老师、同学、朋友和家人表示衷心的感谢。感谢物理提供的高水平平台，让我可以接触到研究领域的最前沿，可以向各个方向的专家进行请教，可以借助多方的资源进行学习和科研。

感谢国家自然科学基金和物理所对我们研究组的资助！

感谢许波老师的生活上的帮助，纪海鸿老师和李军老师对于毕业问题的耐心解答，感谢何民卿老师生活上的帮助和开导；感谢师弟林泽丰对于实验数据整理的帮助；感谢师弟秦明阳帮助修改论文摘要和格式错误；感谢何格、贾艳丽、胡卫、魏鑫健、张旭、魏忠旭、李栋、江星宇、叶灵西、许立、熊沛雨、陈赋聪等SC2组每一位师兄师姐师弟师妹在生活学习上给出的有益建议，感谢你们在这3年的科研和生活上给予我的帮助。感谢姚尧同学在文献插入和格式调整上的帮助。

感谢父母对我的任何选择都无条件支持，并在我每每低谷时的鼓励。