双极性高功率脉冲磁控溅射中沉积速率的自主采样与 SHAP 解释

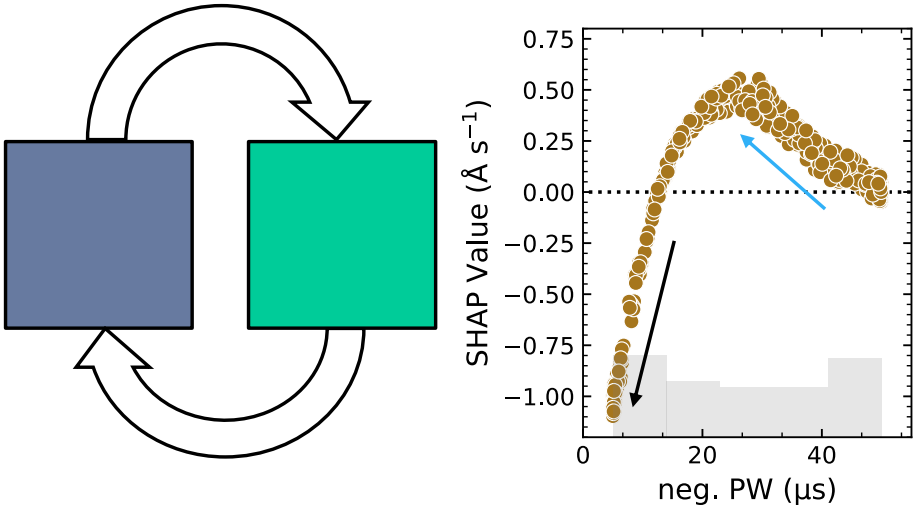
Alexander Wieczorek[1, +]，Nathan Rodkey[1, +, *]，Jan Sommerhäuser[1], Jason Hattrick-Simpers[2,3], Sebastian Siol[1, *]

[1]表面科学与涂层技术实验室，Empa—瑞士联邦材料科学与技术实验室，Ueberlandstrasse 129，瑞士迪本多夫 CH-8600。[2]多伦多大学材料科学与工程系，M5S 3E4，加拿大安大略省多伦多。[3]加速联盟，多伦多大学，M7A 2S4，加拿大安大略省多伦多。

+ 这些作者作出了同等贡献

* 通讯作者：nathan.rodkey@empa.ch，sebastian.siol@empa.ch

关键词：高功率脉冲磁控溅射、双极脉冲、SHAP、自主、贝叶斯优化



摘要：高功率脉冲磁控溅射（HiPIMS）能够显著调控离子能量和通量，因此在定制先进功能涂层的微观结构和性能方面具有重要价值。然而，与传统溅射技术相比，HiPIMS 的沉积速率较低。许多研究团队已开始评估复杂的脉冲方案，以提高沉积速率，其中采用了多脉冲方案（例如预电离或双极性脉冲）。遗憾的是，这些脉冲方案日益复杂，导致参数空间维度过高，使经典试验设计难以应对。本研究评估了双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲在提高铝和钛溅射靶材沉积速率方面的效果。通过在六维参数空间中进行自主贝叶斯采样，收集了 3000 多种工艺条件。随后利用 Shapley 加性解释（SHAP）对这些工艺条件进行分析，以厘清各种复杂工艺因素对沉积速率的影响。由此，我们得以将观测到的沉积速率变化与反向吸引和等离子体点火等物理机制联系起来。基于这一方法获得的见解，研究进一步针对特定工艺展开，预期正脉冲分量在这些工艺中对沉积速率的影响最大。然而，实际取得的沉积速率提升微乎其微。在大多数情况下，若正脉冲紧接在负脉冲之后施加，似乎会产生不利影响；我们推测这与余辉等离子体的淬灭有关。本文提出的工作流程结合了自主实验与可解释机器学习，广泛适用于复杂等离子体工艺的发现和优化，为涂层技术中融入物理知识的数据驱动进步铺平了道路。

引言

高功率脉冲磁控溅射（HiPIMS）是一种沉积技术，通过低占空比向溅射靶施加微秒级的短电压脉冲。因此，可以实现较高的峰值电流密度（J_{pk}）和更高的等离子体密度，从而提高溅射粒子的离子化通量分数。[1]这带来了一些独特优势：离子化程度的提高使得可以施加加速型基片偏压，进而用于调控微观结构、 应力，甚至相形成。[2–7] 此外，粒子通常具有更高的动能，可借此提升吸附原子迁移率，形成致密且高度择优取向的结构；近期在氮化铝和氮化铝钪薄膜中已展示了这一点。[8–10] 然而，与直流或脉冲直流工艺相比，HiPIMS 工艺的沉积速率较低。

造成沉积速率较低的因素有多个，其中最重要的因素之一是离子回吸；这种现象是指正离子被带负电的溅射靶吸引，从而降低其逸出概率。[11] 此外，HiPIMS 工艺通常采用低占空比，这意味着每个脉冲开始时，大量能量会用于电离工艺气体。[1,5,7] 因此，如何提高沉积速率一直备受业内关注，研究者采用了多种技术和方法。其中一种常见方法是引入不同的脉冲方案，例如采用中频脉冲对等离子体进行预电离、[12,13] 脉冲分组，[14–16] 或双极性信号。[17] 这种日益增加的复杂性反映了材料加工领域更广泛的发展趋势。遗憾的是，目前该领域关于这些技术的可用数据仍然有限，而脉冲复杂性的增加也使经典的试验设计难以实施。

具体而言，近期报告显示，在双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲的情况下，溅射离子的沉积速率显著提高。这一现象被归因于这样一种观点：溅射靶周围存在正鞘层，可反射离子并减少反向吸引。[18,19] 然而，有研究未能观察到沉积速率在实验中有所提高，因此其结果与上述报告相矛盾；[20–22] 此外，若干有关等离子体动力学的研究表明，实验中并未观察到最初提出的离子反射鞘层。[17,20,21,23] 这与双极性高功率脉冲磁控溅射中关于离子加速至绝缘基底的相互矛盾报告类似；这些报告同样基于存在这种离子反射鞘层的观点。此前，*Tiron et al.*[24] 证明，通过适当平衡磁控管，使用双极性脉冲可以使离子朝浮置基片加速；在大多数其他情况下，脉冲的正向分量会提高体等离子体电势，只有在它

接近基底鞘层时才会下降。[17,20–23,25,26] 在这种情况下，由于表面电势与等离子体电势非常接近，因此不会观察到明显的离子加速。

这种相互矛盾的报告部分可归因于配置脉冲形状时工艺本身的复杂性。双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲为工艺增加了三个维度的参数（即正延迟、正脉冲宽度和正电压）。再加上对负脉冲的频率、脉冲宽度和峰值电流密度（J_{pk}）进行的常规工艺调整，实验设计中的排列组合数量使得通过经典实验设计开展工艺开发变得极其困难。为此，大多数关于双极性高功率脉冲磁控溅射的报告会固定这三个特征中的两个，只在实验设计中改变电压或延迟。[18,19,26] 因此，要充分发挥双极性高功率脉冲磁控溅射的潜力，就需要更大的数据集，并采用高效的方法来收集和解读这些数据集。

对数据日益增长的需求并非高功率脉冲磁控溅射领域所独有。数据丰富的实验和机器学习（ML）方法有望解决这一迫切挑战，旨在加快对日益复杂工艺的理解与控制。在其他领域，实验自动化和机器学习技术已迅速普及，并实现了这一潜力。[27–35] 然而，自驱动或自主物理气相沉积（PVD）系统的发展总体上仍然滞后，完全自主的物理气相沉积实验室鲜有先例。[32] 这可归因于真空系统实验自动化的复杂性，以及材料表征的需求。*in-va* 加速物理气相沉积工艺开发的一种更实用的方法 是采用*in-situ*工艺诊断，以实现非侵入式、连续的数据采集[36–38] 和/或批处理。[39,40] 通常，这类实验装置依靠贝叶斯优化来高效探索工艺窗口；然而，高维工艺（例如双极性高功率脉冲磁控溅射）需要额外且复杂的解读工具。

值得庆幸的是，*Lundberg et al*于 2017 年发表的机器学习解释研究表明，源自博弈论的统计表述 Shapley 加性解释（SHAP）可用于解释复杂机器学习模型中的特征影响。[41] SHAP 解释通过计算每个特征（例如工艺参数）对输出（例如沉积速率）的预期贡献来实现，并将其表示为相对于模型基准值（即平均预测值）的偏差。这也称为给定特征的边际贡献，其物理单位与模型输出相同，因此能够对特征效应进行定量解释。SHAP 已成为广泛采用的模型可解释性方法，并日益应用于材料科学中的工艺设计。[42–49]

在这项工作中，我们利用贝叶斯统计高效地采样双极性高功率脉冲磁控溅射放电中的沉积速率，并使用 SHAP 解释所得数据集。所得数据集代表了双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲的>3000 种工艺条件下的沉积速率。我们选择铝和钛进行研究，以比较离子化通量分数相对较低（例如铝）和较高（例如钛）的材料。此外，钛通常会产生较多的二价或三价离子（例如钛），我们预计这些离子与正脉冲分量之间的相互作用更强。[50] 对数据进行 SHAP 解释后发现，双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲的正脉冲分量通常对沉积速率没有显著影响，铝和钛数据集均证实了这一点。随后，我们针对高 J_{pk} 数据集中预期正脉冲分量影响最大的特定工艺进行了研究，但沉积速率的潜在增益微乎其微。相反，许多工艺在引入正脉冲后沉积速率有所降低，我们推测这与余辉等离子体的淬灭有关。最后，本研究所呈现的大量数据有助于直观展示反向吸引和等离子体点火对高功率脉冲磁控溅射中沉积速率的影响。

实验方法

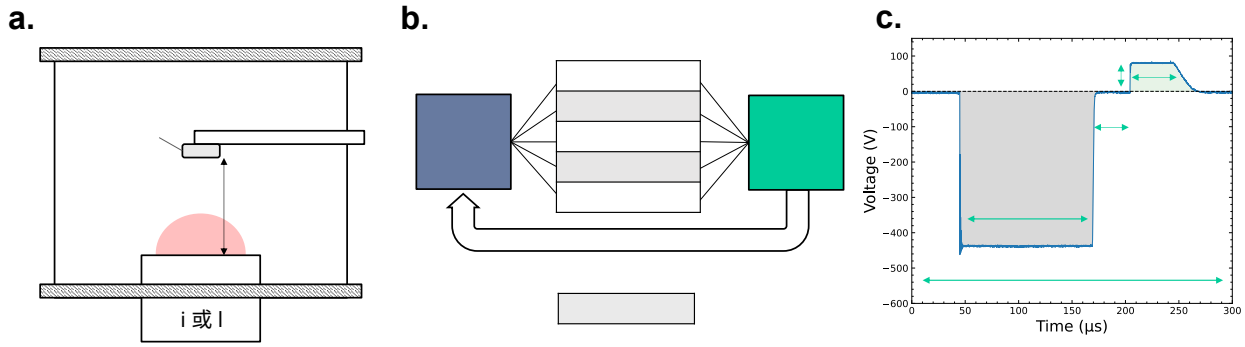


图 1。实验装置示意图：**a.** 石英晶体微天平与钛或铝溅射靶相距 13 cm；**b.**基于 Python 的贝叶斯算法与 LabView 通信，以运行不同工艺参数的反馈回路；以及**c.** 双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲示例。

实验在定制的溅射腔中进行，使用一台非平衡 3 英寸磁控溅射装置（A330，*AJAInternational* 。），采用共面向上溅射几何结构。溅射靶材购自*Kurt J. L*，铝靶和钛靶的纯度均为 >99.99%。所有沉积均采用 50 sccm 氩气流量，并通过调节闸阀将工作压力控制在 0.5 Pa

-阀门。使用石英晶体微天平（QCM）测量

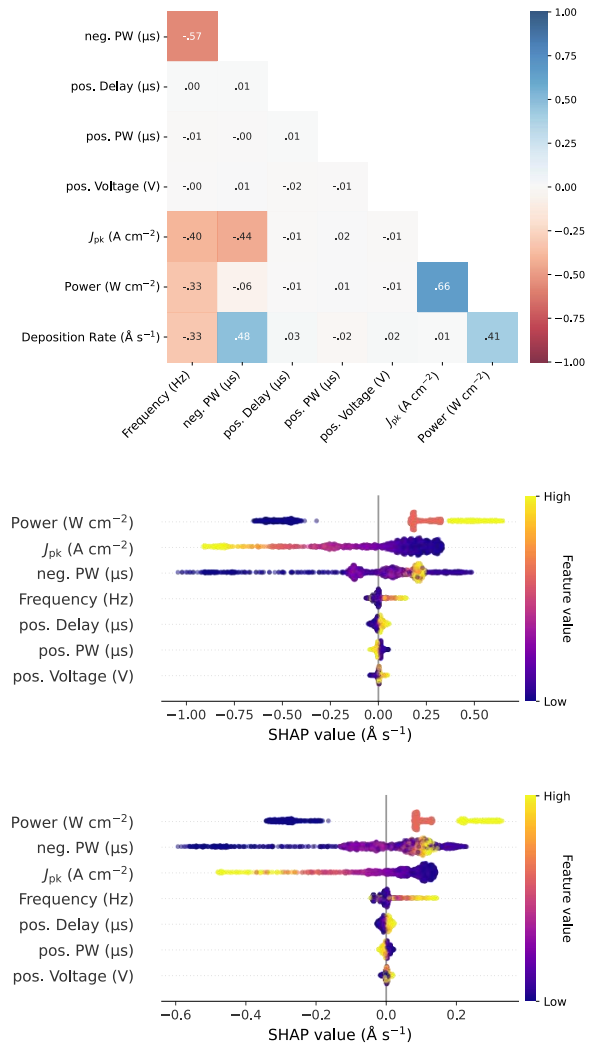


图 2。双极性高功率脉冲磁控溅射数据集的全局概览。**a。**所有工艺参数及其产生的沉积速率的斯皮尔曼相关矩阵。对于**b.** 铝和**c.** 钛，SHAP 蜂群图中以实线标出数据集的均值，横轴上的 SHAP 值表示各工艺参数导致的预测值相对于模型均值的偏差。工艺参数按特征重要性排序。

沉积速率，测量仪器置于距溅射靶 13 cm 处（示意图见 **图 1a**）。在溅射靶上保持恒定功率采集数据，因此需要采集多个数据集

在不同功率密度（2.63、4.4 和 5.48 W cm^{-2}）下，以获得较高的峰值电流密度（J_{pk}），并覆盖 5 – 300 微秒的宽脉冲宽度范围。每个数据集的边界条件和可获取的 J_{pk} 范围汇总于**表 S1**中。简而言之，针对铝和钛，分别采集了低负脉冲宽度和高负脉冲宽度（负脉冲宽度）数据：低负脉冲宽度数据集（5 – 100 微秒）的频率限制在 500 – 5000 Hz 之间，而高负脉冲宽度数据集（100 – 300 微秒）的频率限制在 200 - 800 Hz 之间。此外，针对铝和钛，还采集了低占空比数据集，以获得更高的J_{pk}（1.5 – 1.8 Acm^{-2}）；该数据集的脉冲宽度限制在 5 – 50 微秒之间，占空比（频率 * 脉冲宽度）范围为 1.2 – 3.75%。 此外，为防止正、负脉冲分量之间发生重叠，*pos. Delay*和*W*分量的下限和上限经过相应选择，范围设定为 0 – 40 微秒。

溅射腔、工作流程以及双极性高功率脉冲磁控溅射脉冲模式示例的示意图如**图 1**所示。溅射腔由通过 LabView 2024 Q1 实现的软件控制，该软件与 Python 3.12.11 接口连接以进行自适应采样。该采样采用贝叶斯统计，并通过基于 BoTorch 0.14.0 的开源软件包 BayBE 0.13.1 实现。[51] 采用基于 Matérn 核的高斯过程回归器（GPR）作为代理模型。按照 BayBE 的默认设置，超参数

使用 BoTorch 中的 fit_gpytorch_mll 例程，通过 L-BFGS-B 算法进行优化。[52] 贝叶斯算法以探索模式运行，利用后验标准差在预定义的参数空间范围内最小化不确定性。Python 例程设定工艺条件后，LabView 执行该例程：首先将工艺稳定 10 s，随后测量沉积速率；测量方法是对沉积总量进行积分，直至铝和钛的沉积量分别达到 35.1 Å 和 21.7 Å（铝和钛在石英晶体微天平上的总沉积质量相同）。随后记录相应的工艺参数，包括每个工艺的示波器波形，波形取 10 次扫描的平均值。接着使用 *Python* 算法从波形中确定峰值电流。本研究使用的所有 *Python* 代码均收录于 *Supporting Information*。

随后使用博弈论模型 Shapley 加性解释（SHAP）对收集的数据进行解读。[41,53]除非另有说明，本文展示的所有 SHAP 解释均使用精确解释器完成；该解释器通过开源软件包 *SHAP*版本 0.50.0 接入。[53] 值得注意的是，在贝叶斯探索过程中，J_{pk} 并未受到控制（仅进行测量），因此该参数空间内的不确定性并未降至最低。通过计算均匀间隔网格中 ~390,000 个点的平均标准差，评估了参数空间内（包括J_{pk}）的不确定性；所有 6 个数据集的结果见**图S1**。测量次数超过 100 次后，平均标准差不会显著降低。

结果与讨论

数据全局概览

我们首先对本研究记录的所有数据集进行全局分析。本研究尤其涵盖了以铝和钛为金属靶材的研究。对斯皮尔曼相关系数的分析（如**图 2a**所示）表明，大多数工艺参数之间的两两相关性较低。此外，仅包含铝和钛的数据集各自的斯皮尔曼相关矩阵见**图S2**。值得注意的是，*Power Density* 与J_{pk} 的相关性较高，数值为 0.73；但为对在不同功率密度下获得的六个数据集进行总体概览，仍将其纳入分析。随后，使用 SHAP 估算特征重要性。

这一全局概览以蜂群图的形式展示于**图 2b** 和**c**中，总结了**图 2b**中铝的三个数据集以及**图 2c**中钛的数据集。在蜂群图中，特征根据其 SHAP 值绝对值之和按重要性排序，模型均值设为零，并以黑色参考线表示。每个

点代表一个独特的工艺过程，其 SHAP 值表示相应参数导致的、相对于模型均值的偏差。一个工艺过程中所有 SHAP 值之和为 0，且 SHAP 值保留模型输出的单位（ Å s⁻1 ）。

在所有参数中，功率密度是影响沉积速率的最重要因素。然而，SHAP 值分布范围较广，表明各因素的作用相互重叠，难以区分其各自的贡献；鉴于功率密度取值的采样较为稀疏，这一结果在预期之中。功率密度之后，单极性 HiPIMS 工艺参数（J_{pk}、*neg. PW*和*Frequency*）的特征重要性依次位居其后。单极性分量中观察到的趋势与已有研究结果一致。J_{pk}较高时，沉积速率会下降，这归因于较高J_{pk} 与更多离子数量之间的相关性，以及反向吸引对这些离子的影响增强而导致沉积速率相应降低。接下来，*neg. PW*的趋势更为复杂，呈现出某种局部最大值，较低*neg. PW*对沉积速率的贡献最高。这也是预期中的反向吸引关系：较低的*neg. PW* 值有助于减轻反向吸引效应，如*Shimizu et al.*[11] 所示。下一节将更详细地讨论这一关系。最后，在单极性脉冲参数中，*Frequency*的影响最小；随着*Frequency* 值升高，沉积速率如预期般增加。这也是一种有充分报道的现象：较高频率下更高的背景等离子体密度，有助于更有效地点燃等离子体并提高溅射产额。[12,13,54] 最后，与双极性 HiPIMS 正脉冲分量相关的参数，其 SHAP 值绝对值较低，表明它们对总体沉积速率的贡献较小。六个数据集各自的蜂群图见**图 S3**。

交互作用与相关性

为了更深入地了解数据的潜在结构，本文使用 SHAP 值散点图来考察相关性、交互效应和总体趋势。在**图 3a** 中可以观察到，频率会随负脉冲宽度不同而有所变化。在 SHAP 中，这称为特征交互；特征的重要性取决于另一个特征的取值。更具体地说，随着负脉冲宽度增加，频率的影响

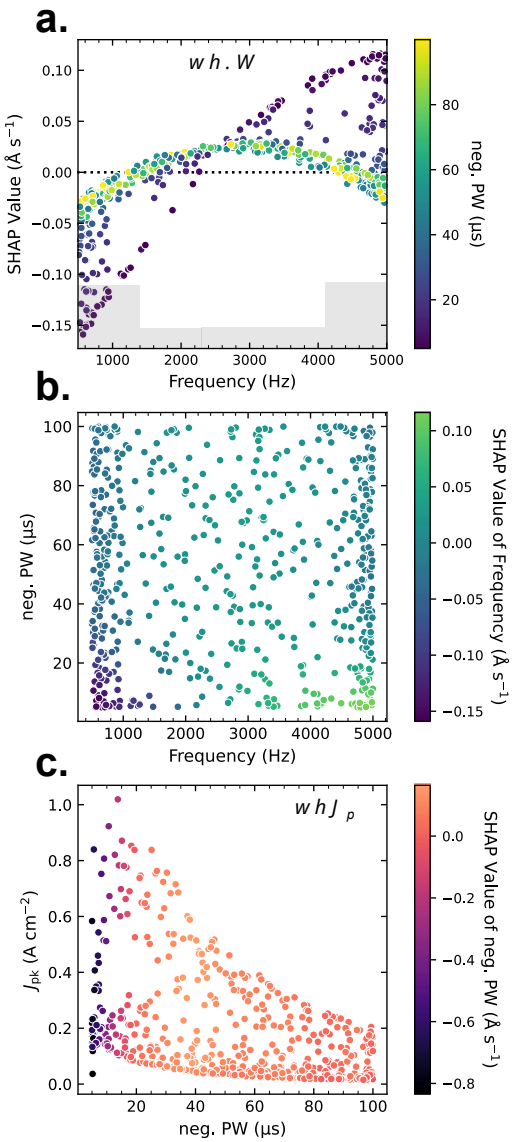


图 3。上图展示了低脉宽铝数据集的 SHAP 分析。在**a.**依赖图中，突出显示了频率与负脉冲宽度之间的交互效应。数据集的模型均值以点线标示。通过灰色条形图可视化在参数空间中收集的数据分布。随后展示采样点在**b.** 负脉冲宽度与频率以及**c.** J_{pk} 与负脉冲宽度之间的分布。颜色标度表示相关特征的 SHAP值，该特征显示在 x 轴上。这些结果突出显示了数据集中的相关性：J_{pk} 在较低负脉冲宽度下趋于增加，这是溅射沉积过程中采用功率控制的结果。

会减弱。在 **图3b**中也可以看到这一点，该图展示了数据在参数空间中的分布情况。这里将负脉冲宽度与频率进行对照，并以色标表示其 SHAP 值。

在 **图3c** 中观察到一种相关性：J_{pk} 在较低负脉冲宽度值下更高。这源于数据采样期间采用了功率控制，从而限制了施加于溅射靶上的电压（因此也限制了 J_{pk}）。这样做是为了使 J_{pk} 保持在不会出现电弧放电或等离子体不稳定性的数值以下。J_{pk} 与负脉冲宽度之间的相关性也反映在频率上（如**图S4**所示）。此类相关性使得难以确定**图 3a、b**中观察到的交互效应究竟源于何处，因为它们可能是虚假归因的结果。在本例中，与频率的真实交互效应可能是 J_{pk}，但由于数据集中的潜在相关性，它是通过负脉冲宽度介导的。

相关性有时可以通过条件SHAP分析技术来处理，例如排列解释器或分区解释器。这些方法在 SHAP 分析中创建联盟时，不会像精确解释器那样对“缺失”值使用经验均值，而是随机置换缺失特征（排列解释器），或根据创建的联盟对预期值进行采样（分区解释器）。

我们在研究这些数据集时发现，**图 S5**所示的条件解释并未将此处观察到的频率与负脉冲宽度之间的交互作用区分开来。这可能表明这些交互作用具有一定的有效性，因为频率与负脉冲宽度共同描述了高功率脉冲磁控溅射放电中的关断时间，而这对与沉积速率相关的背景等离子体条件十分重要。

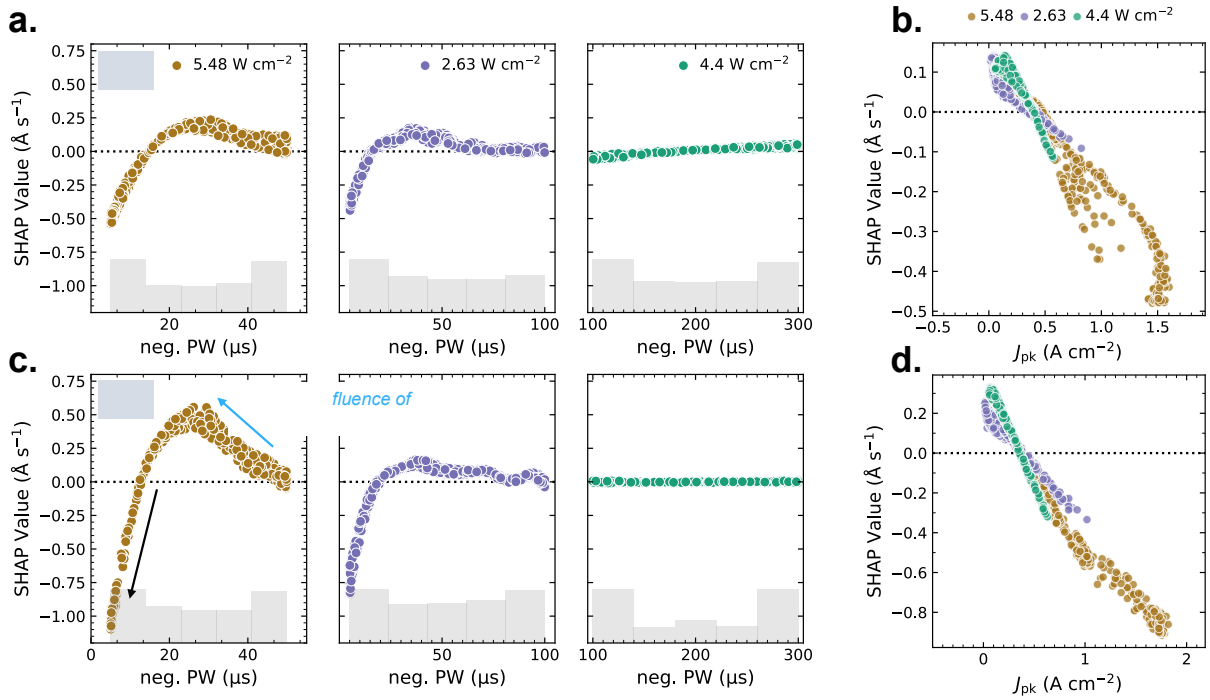


图4. 本文收集的全部六个数据集的负脉冲宽度 (**a,c**) 和 J_{pk} (**b,d**) 的 SHAP解释 如图所示。这些数据集涵盖在不同功率密度（以颜色表示）和负脉冲宽度范围下收集的钛和铝数据集；数据集在上方标记为低占空比、低负脉冲宽度和高负脉冲宽度，相应边界条件的更多信息见**表 S1**。每个数据集的模型均值以点线标出，y 轴上的 SHAP值表示相对于该均值的预测偏差。图中分别展示了钛的三个数据集**a.**和铝的三个数据集**c.**；负脉冲宽度的 SHAP 解释显示其影响显著增加，这归因于反向吸引影响减弱。在低占空比数据集中，这一现象尤为明显，其原因是低占空比数据集中的平均 J_{pk} 较高。每张图底部的灰色条形图展示了数据点的分布。此外，在低负脉冲宽度下还观察到急剧下降，这归因于等离子体点火期间的能量损失。由于 J_{pk} 是决定沉积速率的重要特征，因此我们分别展示了铝**b.**和钛**c.** 的三个数据集的合并结果。该全局数据集的 SHAP 解释显示，沉积速率呈现近似线性趋势。

反向吸引与等离子体点燃的可视化

对特征重要性较高的参数进行详细 SHAP 分析，可深入了解物理学驱动的趋势。作为提醒，正如*Experimental Methods*部分所述，为了在较宽的负脉冲宽度范围内获得合理的 J_{pk} 范围，数据集是在离散的功率密度下收集的。各数据集可用的边界条件和范围详见**表 S1**。

在**图4**中，我们可以看到本研究涉及的所有数据集的 SHAP 散点图，涵盖 >3000 工艺条件。在**钛的图4a** 和**铝的图4c** 中，对于负脉冲宽度范围较小（5 - 100 微秒）的数据集，负脉冲宽度的影响变得显著；铝和钛数据集在约 25 - 30 微秒处均出现明显峰值。负脉冲宽度重要性突然上升是高功率脉冲磁控溅射中的已知现象；它与溅射出的正离子被带负电的溅射靶吸引有关，这一现象称为反向吸引。 这会导致沉积速率大幅下降，已有多篇理论论文对此进行了报道，[17,20,21,23] 并由*Shimizu et al.*[11] 通过实验加以验证。电压脉冲结束时，随着靶电势回到 0，反向吸引随之停止，正离子的沉积速率因此提高。随着脉冲变短，电压脉冲结束后发生的沉积所占比例变得更大，因而表现为沉积速率上升。低占空比数据集中这一效应更加显著，原因在于较高的 J_{pk} 及由此产生的较大离子数量受到反向吸引的强烈影响。数据集的均值 J_{pk} 列于**表 S2** 以供参考。对于负脉冲宽度较大的数据集，并未观察到这一现象，因为脉冲末端反向吸引的减弱对整体而言微不足道。

在较低的 负脉冲宽度下，该峰值随后逐渐下降，继而急剧降低。多个研究团队通过实验观察到了这种关系的迹象[11,55] ，这可能与等离子体点火的开始有关，因为点火会消耗大量能量。SHAP 分析将此解释为与负脉冲宽度呈负相关，因为用于等离子体点火的能量所占比例会变得越来越大。

此外，低占空比数据集中的数据分散现象是由负脉冲宽度与 J_{pk} 的相互作用造成的（见**图 S6**）。由于J_{pk} 是离子浓度的指标，且背吸引的影响取决于离子浓度，因此这两个特征会相互作用。

在低负脉冲宽度数据集中，**图4a** 和**c**中也可见 50 – 100 µs 范围内的轻微振荡。尽管目前尚无法解释，但这些特征在许多工艺点上表现出一致性，表明其源于物理过程，而非统计噪声。因此，可能为这一特征提供基础的复杂等离子体动力学值得进一步调查。

最后，为简洁地呈现数据，我们选择在**图4b**和**d**中分别展示钛和铝数据集的 J_{pk} 趋势全局概览，尽管这些数据集中 J_{pk} 的单独 SHAP 分析见**图 S7**。这一 J_{pk} 概览凸显了 SHAP 分析在解卷积功率密度或负脉冲宽度等主导工艺参数方面的有效性。对于每个单独的功率密度，沉积速率随 J_{pk} 呈近线性变化。

SHAP 所示趋势的局部验证

最后，为了针对高 J_{pk} 区间，收集了一个涵盖 ~0.2–2 A cm^{-2} 的数据集。具体做法是按照 *Experimental Method* 部分中的描述，对工艺的占空比而非频率设置上下限。针对 Al 和 Ti 的这些数据集涵盖了 *neg. PW* 5–50 µs 的范围，其中 Ti 显示于 **图 5** ，Al 显示于 **图 S3**；预期在更高 J_{pk} 的数据集中，正双极脉冲分量的重要性会增加（从而使工艺的电离程度提高）；事实上，确实观察到了重要性增加，这一点可从 **图 5a** 中的蜂群图或 **图 S3** 中的并排比较中看出。需要注意的是，SHAP 参数重要性的变化是意料之中的，因为本研究使用的精确解释器在创建联盟时依赖经验均值。由于 HiPIMS 工艺参数往往与 J_{pk} （以及电离通量分数）发生强烈交互作用，我们在 **表 S2** 中列出了每个数据集的 J_{pk} 均值，以便在可视化这些数据集时作为参考。

在**图 5a**中，蜂群图表明正脉冲分量具有显著影响。具体而言，若要提高高于模型均值的沉积速率，应增大正延迟和电压，并减小正脉冲宽度。这表明，正脉冲分量应尽可能远离高功率脉冲磁控溅射脉冲，并且持续时间应尽可能短；这一趋势在本研究收集的全部 6 个数据集中均有所体现（**图 S3**），同时也与正脉冲应紧接在负脉冲之后施加的传统观点相矛盾。

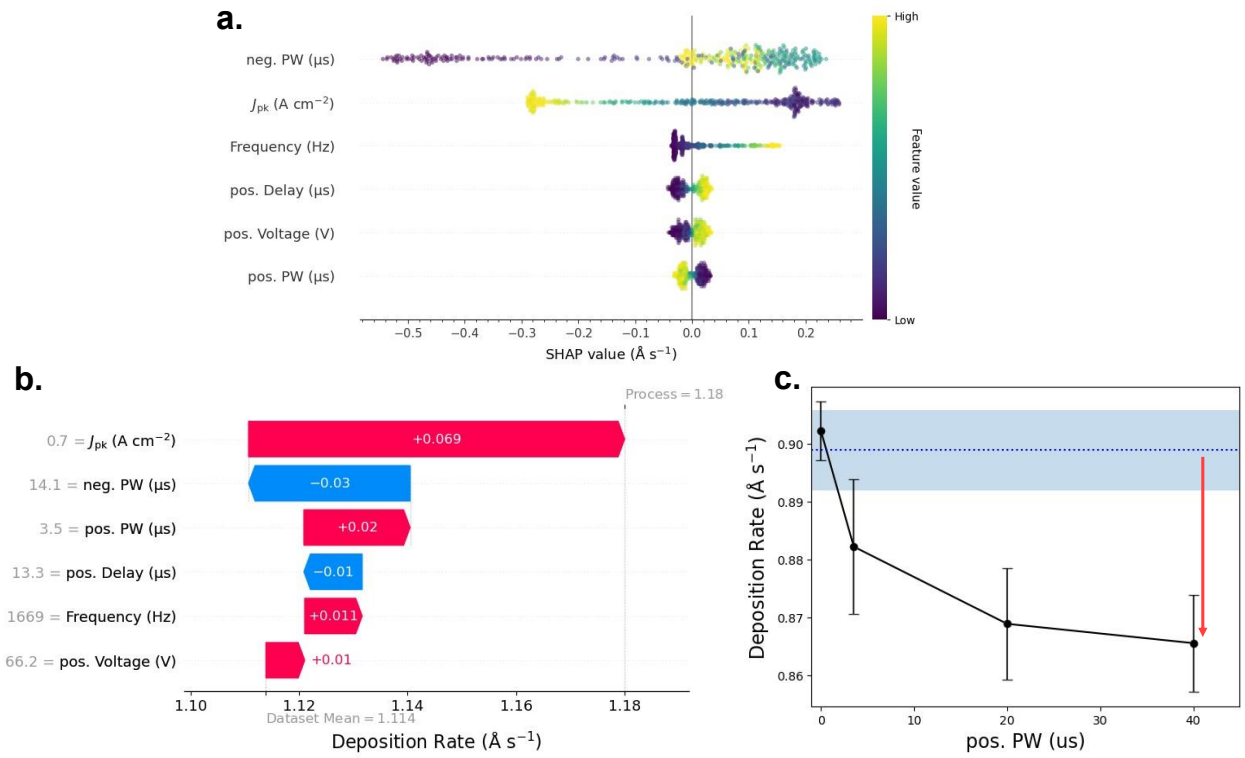


图 5。 上图为钛，在 **图 S3** 中则为铝，数据集采集自低占空比（高 J_{pk}）条件。正脉冲

与全局分析相比，分量的重要性变得明显更高，如蜂群图（面板**a**）所示。通过比较正脉冲分量的 SHAP 值与单个工艺中 SHAP 值绝对值之和，我们确定了预计正脉冲分量影响最大的工艺。面板**b.**展示了一个示例，其中以瀑布图表示了一个受正脉冲宽度严重影响的工艺。随后，在固定除预测影响最大的正脉冲参数之外的所有工艺参数的情况下，手动进行测量。面板**c.** 展示了正脉冲宽度的一个示例，其他正脉冲参数的测量值见**图 S8**。蓝色虚线表示关闭所有正脉冲分量时测得的沉积速率，误差条和阴影蓝色区域表示一个标准差。总体而言，此处测得的正脉冲分量趋势与 SHAP 分析中观察到的趋势一致，但偏离了估计的线性关系，这可能是由于参数空间边缘的采样较为稀疏所致。

我们推测，此处观察到的显著性（对于正延迟和脉冲宽度）与背景等离子体条件的相互作用有关：在 HiPIMS 脉冲之间的数百微秒内（即余辉期间），已通过实验观察到显著的沉积速率，见 *Mitschi et al.*。[55] 此外，许多研究团队报告称，施加正脉冲后等离子体会发生“淬灭”，其表现为 J上升的起始延迟，以及施加正脉冲后电子密度在数百微秒内下降几个数量级，

从而有效地抑制电离，并有时使余辉熄灭。[56] 这些复杂且高度依赖工艺的等离子体动力学，可能解释了关于双极性高功率脉冲磁控溅射沉积速率的一些相互矛盾的报道。背景等离子体对双极性脉冲、磁控管平衡以及许多其他工艺参数的依赖，是一个广泛而复杂的研究领域。[20,57–59]

如**图 S8**所示，我们还注意到，每个正脉冲分量都存在显著的交互效应（例如数据的垂直分散），这些效应源于与多个不同特征的交互，并采用基于网格的方差方法进行量化，汇总于**表 S3**。

通过对单个工艺过程的 SHAP 值取绝对值后求和，我们还可以对最有可能受到正脉冲分量影响的工艺过程进行排序。预计会受到正脉冲宽度显著影响的工艺过程的局部解释，以瀑布图的形式显示于**图 5b**中。左侧按重要性顺序显示不同的工艺参数，表明它们预计会使测量值相对于模型均值的偏差增大（红色）或减小（蓝色）。在**图 5b**中可以看到，*pos. PW*预计会使沉积速率相对于模型均值增加 0.02 Å s^{-1}，是一个重要分量。

通过这种方式，选取了几个预测显示正脉冲分量影响较大的工艺进行人工验证。这些工艺的局部解释见**图 S9**。人工验证采用与原工艺相同的参数，同时扫描感兴趣的正脉冲分量并测量沉积速率。此外，还关闭所有正脉冲分量运行该工艺，以了解相较于纯单极性情况能有何改善。例如，**图 5b** 所示的局部解释与**图 5c**中人工测得的沉积速率对应相同的工艺条件。在**图 5c**中，正脉冲宽度 从 0 扫描至 40 微秒，观察到沉积速率持续下降；此前这一现象被归因于等离子体余辉的淬灭。每个点均测量 3 次，误差棒以及单极性情况周围的蓝色阴影区域表示一个标准差。与工艺条件相同的单极性工艺（蓝色虚线）相比，沉积速率估计降低了 3.3%。正延迟和电压的类似测量结果可见于**图 S9**中各自局部解释旁边。**图 S9**中可见沉积速率有所改善，但幅度很小，而且通常处于测量误差范围内。

总体而言，**图 5a** 蜂群图中观察到的趋势基本保持不变：要提高沉积速率，需要较大的正延迟、较短的正脉冲宽度和较高的正电压。总体来看，**图 5**中的分析可能表明

采用正向高功率脉冲磁控溅射脉冲有可能提高沉积速率，但提升幅度很小。在大多数情况下，若正脉冲紧接在负脉冲之后施加，似乎会对沉积速率产生不利影响。我们推测，这种现象是多种因素共同作用的结果：靶材附近形成的离子反射鞘层较弱且可能转瞬即逝，从而提高了附近离子的沉积速率；余辉过早淬灭，导致残余沉积减少；以及等离子体淬熄使背景等离子体密度降低，从而增加了每个脉冲开始时工艺气体电离过程中的能量损失。

结论

通过对大范围的>3000 双极性高功率脉冲磁控溅射工艺条件参数空间进行有效的自主采样，我们展示了一种数据驱动方法，用于理解双极性高功率脉冲磁控溅射中沉积速率的提升。借助 SHAP 分析，我们得以生成关于反向吸引和等离子体点火等高功率脉冲磁控溅射物理机制的有力可视化结果。

沉积速率虽有可能得到小幅提升，但在大多数情况下，若紧接负脉冲施加正脉冲，似乎会产生不利影响。我们推测，这种现象是多种因素共同作用的结果，其中最重要的因素可能与余辉淬灭有关，而这会减少残余沉积。较低的背景等离子体密度还会增加每个高功率脉冲磁控溅射脉冲开始时工艺气体电离过程中的能量损失。值得进一步调查这些现象，以深入了解其细节。

总体而言，结果表明，在高度复杂的参数空间中，利用原位等离子体与工艺诊断进行自主采样，是深入了解现代等离子体沉积工艺的有力工具。综合数据集有助于开展工艺建模，因为在这一领域，结果往往会受到难以控制和监测的外部因素影响，例如腔室几何形状、磁场分布，甚至前驱体纯度。所提出的结合自主实验与可解释机器学习的工作流程具有广泛适用性，还可结合相关的 *in-situ* 材料表征加以扩展，从而为涂层技术中基于物理认知的数据驱动发展铺平道路。

致谢

A.W. 和 S.S. 感谢战略重点领域——先进制造（SFA– AM）通过项目“推进混合有机–无机半导体面向大面积光电子学的可制造性”（AMYS）提供的资助。JHS 感谢加拿大首席研究卓越基金（CFREF-2022- 00042）向多伦多大学加速联盟提供的资助。A.W.、J.S. 和 S.S. 进一步感谢 ETH ORD 计划为数据管理工具开发提供的经费支持。S.S. 和 N.R. 感谢瑞士国家科学基金会通过项目 226588 和 10004403 提供的资助。特别感谢 Ulrich Müller、Sasa Vranjkovic 和 Ismail Casgar 在沉积腔室的技术构造与制造方面给予的帮助。作者还感谢 Manuel Kober-Czerny、Fabio Lopes 和 Felix Thelen 提供的宝贵讨论。

作者贡献

CRediT：A.W.：概念化、数据整理、正式分析、调查、方法学、软件、可视化、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑；N.R.：概念化、数据整理、正式分析、调查、方法学、软件、可视化、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑；J.S.：调查、撰写——审阅与编辑；J.H-S.：方法学、撰写——审阅与编辑；S.S.：概念化、资金获取、方法学、资源、监督、撰写——审阅与编辑

参考文献

(1) Gudmundsson, J. T.; Brenning, N.; Lundin, D.; Helmersson, U. 高功率脉冲磁控溅射放电。*Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2012, *3*(3). *0* https://doi.org/10.1116/1.3691832. (2) Greczynski, G.; Mráz, S.; Hultman, L.; Schneider, J. M. 通过控制 Al + 植入深度实现 VAlN 薄膜中的可选择相形成。2017, 第11期, 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-017-17846-5. (3) Greczynski, G.; Mráz, S.; Schneider, J. M.; Hultman, L. 金属离子植入：一项改变游戏规则的技术，适用于

r

通过物理气相沉积控制薄膜生长过程中的纳米结构与相形成。*JAppl Phys* 2020，*127* (18)。https://doi.org/10.1063/1.5141342. (4) Greczynski, G.; Lu, J.; Johansson, M. P.; Jensen, J.; Petrov, I.; Greene, J. E.; Hultman, L. Ti N+ 和Al N+ 离子辐照（N=1, 2）在混合式HIPIMS/磁控溅射模式下Ti 1-XAl X N合金薄膜生长中的作用。*Surf Coat Technol* 2012，*206* (19–20), 4202–4211。https://doi.org/10.1016/j.surf-coat.2012.04.024. (5) Greczynski, G.; Petrov, I.; Greene, J. E.; Hultman, L. 磁控溅射薄膜生长模式的转变：从气体离子辐照到生长中薄膜的金属离子辐照。*Journal of Vacuum S& Te hnology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2019，*37* (6)。https://doi.org/10.1116/1.5121226. (6) Lundin, D.; Minea, T.; Gudmundsson, J. T. *High Power Impulse Magnetron Sputtering*; 爱思唯尔：阿姆斯特丹，2020。https://doi.org/10.1016/C2016-0-02463-4. (7) Anders, A. 教程：反应性高功率脉冲磁控溅射（R-HiPIMS）。*J Appl Phy*2017，*121* (17), 171101。https://doi.org/10.1063/1.4978350. (8) Patidar, J.; Sharma, A.; Zhuk, S.; Lorenzin, G.; Cancellieri, C.; Sarott, M. F.; Trassin, M.; Thorwarth, K.; Michler, J.; Siol, S. 利用反应性同步HiPIMS提高斜角沉积AlN薄膜的结晶性和织构。*Surf Coat Technol* 2023，*468*。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129719. (9) Patidar, J.; Pshyk, O.; Thorwarth, K.; Sommerhäuser, L.; Siol, S. 绝缘基底上功能薄膜的低温沉积：利用同步浮动电位HiPIMS实现选择性离子加速。*Nat Commun* 2025，*16* (1), 1–9。https://doi.org/10.1038/s41467-025-59911-y. (10) Hain, C.; Oshida, Y. J.; Sharma, A.; Vogt, E.; Shimizu, T.; Michler, J. 《表面与涂层技术》微波等离子体和氮分压对反应溅射AlN薄膜的影响。*SurfTechnol* 2026，*521* (2025年10月), 133079。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.133079. (11) Shimizu, T.; Zanáška, M.; Villoan, R. P.; Brenning, N.; Helmersson, U.; Lundin, D. 实验验证

-

通过缩短高功率脉冲磁控溅射脉冲，在保持高离化通量比例的同时提高沉积速率。*Plasma Sources Sci Technol* 2021，*30*（4），0–8。https://doi.org/10.1088/1361- 6595/abec27。(12) Ferreira, M. P.; Martínez-Martínez, D.; Chemin, J. B.; Choquet, P. 使用不同脉冲配置调控氧化铝薄膜的特性：中频、高功率脉冲磁控溅射及其组合。*Surf Coat Technol* 2023，*466*（3月），129648。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129648。(13) Stranak, V.; Drache, S.; Bogdanowicz, R.; Wulff, H.; Herrendorf, A. P.; Hubicka, Z.; Cada, M.; Tichy, M.; Hippler, R. 中频放电辅助对双高功率脉冲磁控溅射的影响

磁控溅射。*Surf Coat Technol* 2012，*206*（11–12），2801–2809。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.043。(14) Hnilica, J.; Souček, P.; Ondryáš, M.; Klein, P.; Fekete, M.; Vašina, P. 探索多脉冲高功率脉冲磁控溅射的不同方法。*Surf Coat Technol* 2025，*496*（2024年12月）。https://doi.org/10.1016/j.surf- coat.2024.131670。(15) Hnilica, J.; Klein, P.; Vašina, P.; S nyders, R.; Britun, N. 多脉冲高功率脉冲磁控溅射放电中溅射粒子的动力学。*Plasma Sources Sci Technol* 2023，*32*（4）。https://doi.org/10.1088/1361- 6595/acc686。(16) Antonin, O.; Tiron, V.; Costin, C.; Popa, G.; Minea, T. M. 多脉冲运行模式下高功率脉冲磁控溅射的优势。*J Phys D Appl Phys* 2015，*48*（1）。https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/1/015202。(17) Keraudy, J.; Viloan, R. P. B.; Raadu, M. A.; Brenning, N.; Lundin, D.; Helmersson, U. 用于调控薄膜沉积中离子能量的双极性高功率脉冲磁控溅射。*Surf Coat Technol* 2019，*359*（2019年1月），433–437。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.090。(18) Wu, B.; Haehnlein, I.; Shchelkanov, I.; McLain, J.; Patel, D.; Uhlig, J.; Jurczyk, B.; Leng, Y.; Ruzic, D. N. 采用双极性脉冲高功率脉冲磁控溅射制备的铜薄膜。*Vacuum* 2018，*150*，216–221。https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.011。(19) Ganesan, R.; Fernandez-Martinez, I.; Akhavan, B.; Matthews, D. T. A.; Sergachev, D.; Stueber, M.; McKenzie, D. R.; Bilek, M. M. M. 双极性高功率脉冲磁控溅射中脉冲长度的选择，以实现平滑、坚硬非晶碳薄膜的高沉积速率。*Surf Coat Technol* 2023，*454*（2022年10月），129199。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129199。(20) Britun, N.; Michiels, M.; Godfroid, T.; Snyders, R. 双极脉冲高功率溅射放电中的离子密度演变。*Appl Phys Lett* 2018，*112*（23）。https://doi.org/10.1063/1.5030697。(21) Nakano, T.; Murata, C.; Baba, S. 脉冲间歇期靶偏压对脉冲磁控溅射的影响。*Vacuum* 2010，*84*（12），1368–1371。https://doi.org/10.1016/j.vac- uum.2010.01.014。(22) Viloan, R. P. B.; Gu, J.; Boyd, R.; Keraudy, J.; Li, L.; Helmersson. 在氮化钛薄膜生长期间，采用双极性高功率脉冲磁控溅射实现高能离子轰击，无需使用基片偏压。*Thin Solid Films* 2019，*688*（4月），137350。https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.069。(23) Zanáška, M.; Lundin, D.; Brenning, N.; Du, H.; Dvořák, P.; Vašina, P.; Helmersson, U. 通过等离子体电位探针测量研究双极性高功率脉冲磁控溅射放电的动力学。*Pl Sources Sci Tech*2022，*31*（2）。https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac4b65。(24) Tiron, V.; Ciolan, M. A.; Bulai, G.; Cristea, D.; Velicu, I. L. 脉冲配置和磁平衡度对浮置基片上双极性高功率脉冲磁控溅射沉积的氮化铬涂层力学性能的影响。*Coatings* 2021，*11*（12）。https://doi.org/10.3390/coatings11121526。(25) Pajdarová, A. D.; Kozák, T.; Hubička, Z.; Čada, M.; Mareš, P.; Čapek, J. 使用朗缪尔探针以亚微秒时间分辨率测定双极性高功率脉冲磁控溅射放电正电压脉冲中的等离子体参数。*Plasma Sources Sci Technol* 2020，*29*（8）。https://doi.org/10.1088/1361- 6595/aba773。(26) Velicu, I. L.; Ianoş, G. T.; Porosnicu, C.; Mihăilă, I.; Burducea, I.; Velea, A.; Cristea, D.; Munteanu, D.; Tiron, V. 采用双极性高功率脉冲磁控溅射进行能量增强的铜薄膜沉积

磁控溅射。*Surf Coat Technol* 2019, *359* (11), 97–107. https://doi.org/10.1016/j.surf-coat.2018.12.079. (27) *FULL-MAP - Acceleration Consortium*. https://www.full-map.eu/. (28) Ikenson, B. 材料科学研究系统的全面自动化或将成为现实。*Scilight* 2022, *2022* (2). https://doi.org/10.1063/10.0009348. (29) Tom, G.; Schmid, S. P.; Baird, S. G.; Cao, Y.; Darvish, K.; Hao, H.; Lo, S.; Pablo-García, S.; Rajaon- son, E. M.; Skreta, M.; Yoshikawa, N.; Corapi, S.; Akkoc, G. D.; Strieth-Kalthoff, F.; Seifrid, M.; As- puru-Guzik, A. 面向化学与材料科学的自驱动实验室。*Chem Rev* 2024, *124*(16), 9633–9732. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00055. (30) Chen, A.; Zhang, X.; Zhou, Z. 机器学习：加速储能与能量转换领域的材料开发。*InfoMat* 2020, *2* (3), 553–576. https://doi.org/10.1002/inf2.12094. (31) *Acceleratin Consortium - University of Toronto*. https://acceleration.utoronto.ca/. (32) Aiba, A.; Nishio, K.; Hitosugi, T. 集成模块化测量仪器的数字化实验室开发。2025, 1–5. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/d4dd00326h. (33) Ishizuki, N.; Shimizu, R.; Hitosugi, T. 材料科学中的自主实验系统。*STechnology of Advanced Materials: Methods* 2023, *3* (1). https://doi.org/10.1080/27660400.2023.2197519. (34) MacLeod, B. P.; Parlane, F. G. L.; Rupnow, C. C.; Dettelbach, K. E.; Elliott, M. S.; Morrissey, T. D.; Haley, T. H.; Proskurin, O.; Rooney, M. B.; Taherimakhsousi, N.; Dvorak, D. J.; Chiu, H. N.; Waizeneg- ger, C. E. B.; Ocean, K.; Mokhtari, M.; Berlinguette, C. P. 利用自驱动实验室推进薄膜材料的帕累托前沿。2021, 1–38. https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41467- 022-28580-6. (35) Abolhasani, M.; Kumacheva, E. 化学与材料科学领域自驱动实验室的兴起。*Nature Synthesis* 2023, *2* (6), 483–492. https://doi.org/10.1038/s44160-022-00231-0. (36) Schaefer, S.; Febba, D.; Egbo, K.; Teeter, G.; Zakutayev, A.; Tellekamp, B. 单斜晶系 (InxGa1−x)2O3 合金分子束外延条件的快速筛选。*J Mater Chem A Mater* 2024, *12*(9), 5508–5519. https://doi.org/10.1039/d3ta07220g. (37) Fébba, D. M.; Talley, K. R.; Johnson, K.; Schaefer, S.; Bauers, S. R.; Mangum, J. S.; Smaha, R. W.; Zakutayev, A. 通过对光学等离子体发射进行贝叶斯优化，实现成分可控的氮化物薄膜自主溅射合成。*APL Mater* 2023, *11* (7). https://doi.org/10.1063/5.0159406. (38) Jarl, S.; Sjölund, J.; Frost, R. J. W.; Holst, A.; Scragg, J. J. S. 用于自驱动磁控溅射系统原位成分映射的机器学习。2025, 1–24. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.115087. (39) Zheng, Y.; Blake, C.; Mravac, L.; Zhang, F.; Chen, Y.; Yang, S. 一种用于捕捉自主薄膜沉积中隐含参数的机器学习方法。2024, 1–8. https://doi.org/10.48550/arXiv.2411.18721. (40) Harris, S. B.; Biswas, A.; Yun, S. J.; Roccapriore, K. M.; Rouleau, C. M.; Puretzky, A. A.; Vasudevan, R. K.; Geohegan, D. B.; Xiao, K. 借助原位光谱学与自动化实现脉冲激光沉积薄膜材料的自主合成。*Small Methods* 2024, *8* (9), 1–11. https://doi.org/10.1002/smtd.202301763.

(41) Lundberg, S. M.; Lee, S. I. 统一解释模型预测的方法。*Adv Neural InfSyst* 2017, *2017-Decem* (Section 2), 4766–4775. https://doi.org/10.48550/arXiv.1705.07874. (42) Oral, B.; Maddah, H. A.; Yildirim, R. 用于提升天然染料敏化太阳能电池性能的预测建模与 SHAP（SHapley Additive ExPlanations）分析。*Solar RR L* 2024, *8* (22), 1– 13. https://doi.org/10.1002/solr.202400432. (43) Weeratunge, H.; Robe, D.; Hajizadeh, E. 面向水下声学超材料涂层设计的可解释SHAP约束贝叶斯优化。2025, 1–22. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00158-025-04104-w. (44) Rodríguez-Pérez, R.; Bajorath, J. 使用Shapley值解释机器学习模型：在化合物效力和多靶点活性预测中的应用。*J Comput Aided Mol D*2020, *34* (10), 1013–1026. https://doi.org/10.1007/s10822-020-00314-0. (45) Anjum, M.; Khan, K.; Ahmad, W.; Ahmad, A.; Amin, M. N.; Nafees, A. 一种用于评估钢纤维增强混凝土原材料相互作用的新型 SHAP（Shapley 加性解释）方法。*Materials* 2022, *15* (18). https://doi.org/10.3390/ma15186261. (46) Veríssimo, R. F.; Matias, P. H. F.; Barbosa, M. R.; Neto, F. O. S.; Neto, B. A. D.; de Oliveira, H. C. B. 整合机器学习与SHAP分析，推动具有定制光物理性质的苯并噻二唑衍生物的理性设计。*J Chem Inf Model* 2025. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.4c02414. (47) Terashima, K.; Baptista de Castro, P.; Saito, A. T.; Yamamoto, T. D.; Matsumoto, R.; Takeya, H.; Takano, Y. ErB 2 的实验探索，以及对用于材料设计的磁热材料机器学习模型进行 SHAP 分析。*Science and Technology of Advanced Materials:Methods* 2023, *3* (1), 1–9. https://doi.org/10.1080/27660400.2023.2217474. (48) Ma, K. 集成混合建模与 SHAP（Shapley 加性解释）用于预测和解释热塑性聚氨酯（TPU）多孔材料的吸附性能。*RSC Adv* 2024, *14*(15), 10348–10357. https://doi.org/10.1039/d4ra00010b. (49) Jeon, J.; Seo, N.; Son, S. B.; Lee, S. J.; Jung, M. 机器学习算法与 SHAP 在预测和特征分析低合金钢回火马氏体硬度中的应用。*M(Basel)* 2021, *11* (8). https://doi.org/10.3390/met11081159. (50) Greczynski, G.; Lu, J.; Johansson, M. P.; Jensen, J.; Petrov, I.; Greene, J. E.; Hultman, L. 混合 HIPIMS/磁控溅射模式下 Ti 1-XAl XN 合金薄膜生长过程中 Ti N+ 和 Al N+ 离子辐照（N=1，2）的作用。*Surf Coat Technol* 2012, *206* (19–20), 4202–4211. https://doi.org/10.1016/j.surf- coat.2012.04.024. (51) Fitzner, M.; Šošić, A.; Hopp, A. V.; Müller, M.; Rihana, R.; Hrovatin, K.; Liebig, F.; Winkel, M.; Halter, W.; Brandenburg, J. G. BayBE：用于低至无数据情形下实验规划的贝叶斯后端。*Digital Discovery* 2025, *4* (8), 1991–2000. https://doi.org/10.1039/d5dd00050e. (52) Balandat, M.; Karrer, B.; Jiang, D. R.; Daulton, S.; Letham, B.; Wilson, A. G.; Bakshy, E. BOTORCH：一种高效蒙特卡罗贝叶斯优化框架。*Adv Neural Inf Process Syst* 2020,*2020-Decem* (MC). https://doi.org/10.48550/arXiv.1910.06403. (53) *Welcome to the SHAP documen* . https://shap-community.readthedocs.io/en/latest/（访问于 2025-12-17）。

(54) Anders, A. 高功率脉冲磁控溅射的沉积速率：物理学与经济学。*Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2010, *28* (4), 783–790. https://doi.org/10.1116/1.3299267. (55) Mitschker, F.; Prenzel, M.; Benedikt, J.; Maszl, C.; Von Keudell, A. 高功率脉冲磁控溅射（HIPIMS）钛薄膜生长的时间分辨测量。*J Phys D Apphys* 2013, *46* (15). https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155204. (56) Hippler, R.; Cada, M.; Hubicka, Z. 双极性高功率脉冲磁控溅射放电的时间分辨朗缪尔探针诊断。*Appl Phys Lett* 2020, *116* (6). https://doi.org/10.1063/1.5140650. (57) Avino, F.; Manke, F.; Richard, T.; Sublet, A. 双极性高功率脉冲磁控溅射放电中等离子体电势的余辉动力学。*Plasma Sources Sci Technol* 2021, *30* (11). https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac2aed. (58) Brenning, N.; Hajihoseini, H.; Rudolph, M.; Raadu, M. A.; Gudmundsson, J. T.; Minea, T. M.; Lundin, D. 通过高功率与低功率混合脉冲实现高功率脉冲磁控溅射优化。*Plasma Sources STechnol* 2021, *30* (1). https://doi.org/10.1088/1361-6595/abd79a. (59) Sharma, P.; Ju, H.; Figueiredo, N. M. 探索高功率脉冲磁控溅射在氮化物涂层中的潜力：性能与应用进展。2025, 1–13. https://doi.org/10.3390/coatings15020130.

补充信息： *A S p SHA p f D p p H MS*

A x W z *1, +, N h y[1], +, *, J S hä 1, J H S p 2, 3, S b S [1] ,**

[1]L b y f S f S T h , E p –Sw F L b f M S T h y, U b 129, D b f H 8600, Sw z .[2]D p f M S E , U v y f T , M5S 3E4, T , ON, .[3]A , U v y f T , M7A 2S4, T , ON, .

+ Th h b q y

** Corresponding authors: nathan.rodkey@empa.ch, sebastian.siol@empa.ch*

关键词：高功率脉冲磁控溅射、双极脉冲、SHAP、自主、贝叶斯优化

表 S1 – 每个数据集均采用功率控制采集，并在探索阶段为部分工艺条件设置了下限和上限。这些工艺条件在贝叶斯优化过程中会被考虑，其不确定性也会在相应范围内最小化。对于*low neg. PW*和*high neg. PW*数据集，负脉冲宽度、频率和正脉冲分量均设置了下限和上限。对于*low duty-cycle*数据集，负脉冲宽度、占空比和正脉冲分量均设置了下限和上限。在所有情况下，J_{pk} 均未在探索阶段被考虑，其误差也未被最小化，而是在后续分析中加入。

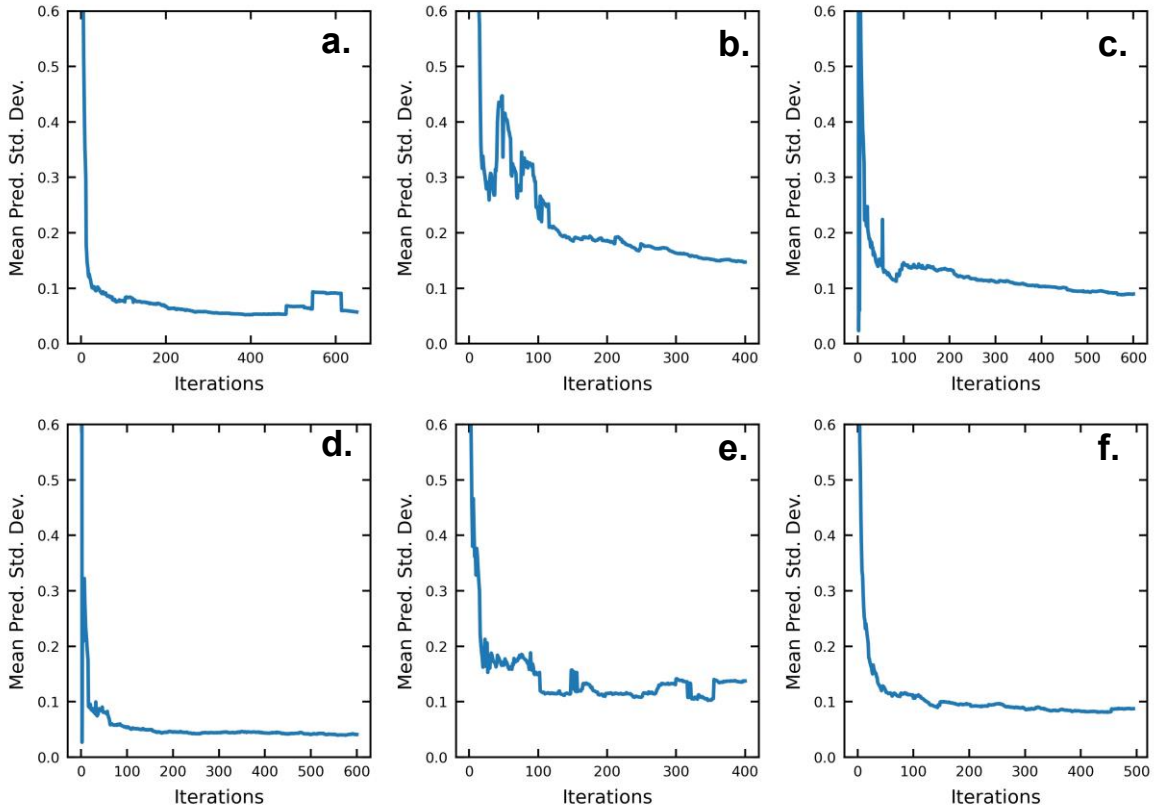
	每个参数的边界条件（下限、上限）							
数据集标签	J_{pk} (A cm^{-2})	负脉冲宽度 (μs)	频率 (Hz)	Duty 周期 (%)	正向电压-值 (V)	正向延-迟 (微秒)	正脉冲宽度 (μs)	功率密度 (W cm^{-2})
铝 – 低占空比-cle	(0.28 – 1.82)	(5 – 50)	(240 – 7500)	(1.2 – 3.75)	(0 – 100)	(1.5 – 40)	(0 – 40)	5.48
铝 – 低负脉冲宽度	(0.01 – 1.02)	(5 – 100)	(500 – 5000)	(0.25 – 50)	(0 – 100)	(1.5 – 40)	(0 – 40)	2.63
铝 – 高负脉冲宽度	(0.05 – 0.63)	(100 – 300)	(200 – 800)	(2 – 24)	(0 – 100)	(1.5 – 40)	(0 – 40)	4.4
钛 – 低占空比-cle	(0.25 – 1.60)	(5 – 50)	(240 – 7500)	(1.2 – 3.75)	(0 – 100)	(1.5 – 40)	(0 – 40)	5.48
钛 – 低负脉冲宽度	(0.01 – 0.82)	(5 – 100)	(500 – 5000)	(0.25 – 50)	(0 – 100)	(1.5 – 40)	(0 – 40)	2.63
钛 – 高负脉冲宽度	(0.05 – 0.57)	(100 – 300)	(200 – 800)	(2 – 24)	(0 – 100)	(1.5 – 40)	(0 – 40)	4.4

表 S2 – 铝和钛低占空比数据集的峰值电流密度经验均值。

数据集	铝 – 低负 PW	铝 – 高负 PW	铝 – 低占空比-周期	钛 – 低负电压 PW	钛 – 高负电压 PW	钛 – 低占空比-周期
J_{pk} (A cm^{-2})	0.175	0.205	0.995	0.163	0.205	0.816

表 S3 – 基于网格的方差用于量化交互效应。每个特征被划分为 6 个区间，并计算各列和各行的加权方差。下图展示了低占空比钛数据集的 SHAP 解释。评估的特征（正脉冲分量）显示在左侧，其跨行和跨列的加权方差显示在相应特征旁。

	该特征的方差					
评估值 特征	J_{pk} (A cm^{-2})	负脉冲宽度（µs）	频率 (Hz)	pos. 电压 (V)	pos. 延迟 (µs)	正脉冲宽度（微秒）
正电压（V）	0.036	0.098	0.033	-	0.012	0.019
正延迟（微秒）	0.016	0.032	0.028	0.037	-	0.009
正脉冲宽度（微秒）	0.023	0.030	0.030	0.012	0.017	-



图S1。通过将每个特征均匀划分为 5 个区间来创建测试数据，并评估数据集随迭代变化的平均标准差。随后逐个手动添加各数据集的测量值，并使用更新后的代理模型评估测试数据的平均标准差。图中展示了低脉冲宽度（**a**,**d**）、低占空比（**b**,**e**）和高脉冲宽度（**c**,**f**）条件下的铝（**a-c**）和钛（**d-f**）数据集，如*ExpMethods*中所述。总体而言，经过 ~100 –200 次迭代后，平均标准差达到最小值，表明参数空间得到了高质量采样。

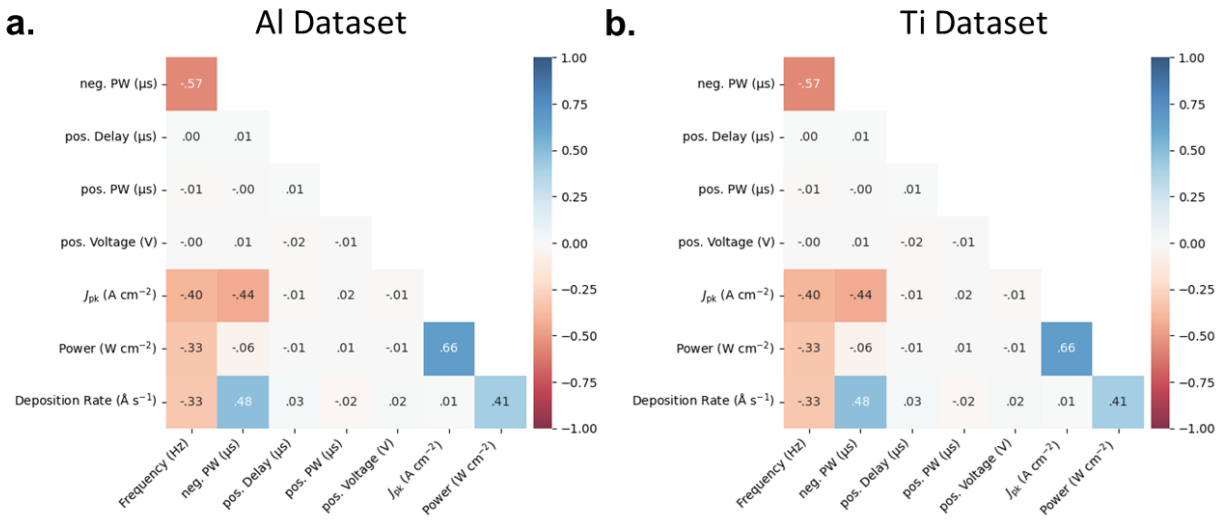


图 S2。按金属类型区分的 Spearman相关矩阵，其中 **a.** 为铝，**b.** 为钛。

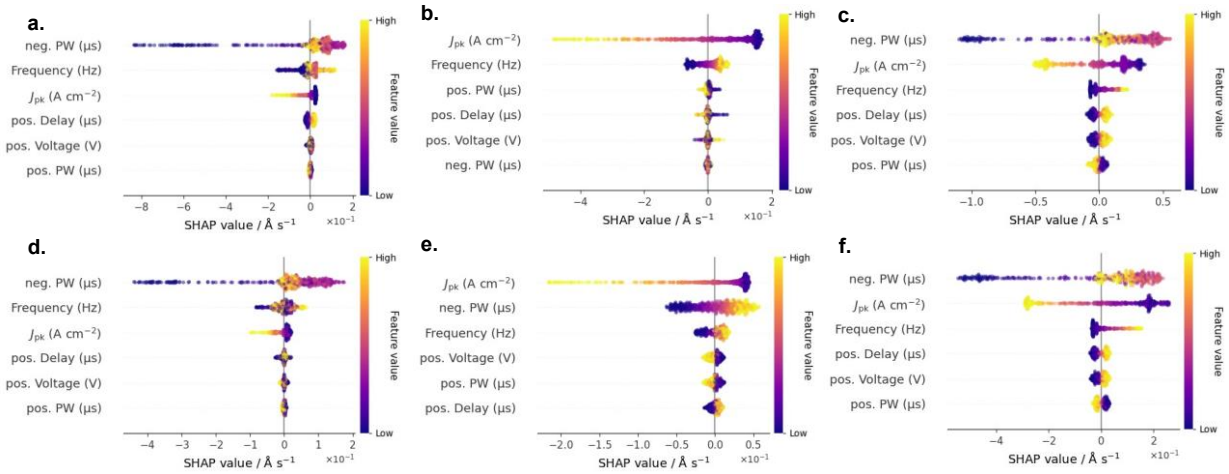


图 S3。 提供了所有铝（**a-c**）和钛（**d-f**）数据集的蜂群图。

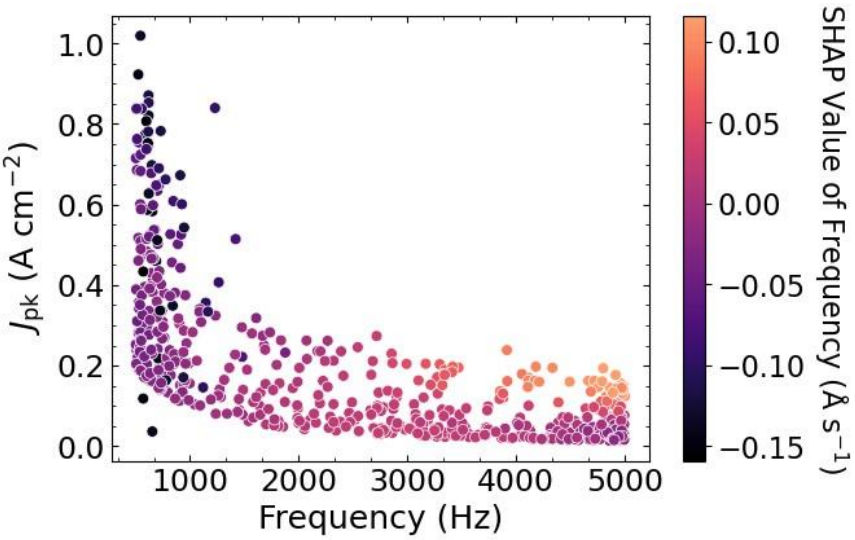


图 S4. J_{pk} 与频率的关系图，突显了二者的相关性；较低频率下的 J_{pk} 值较高。这与溅射过程中采用的功率控制有关，其目的是将 J_{pk} 维持在不会出现电弧放电的数值范围内。

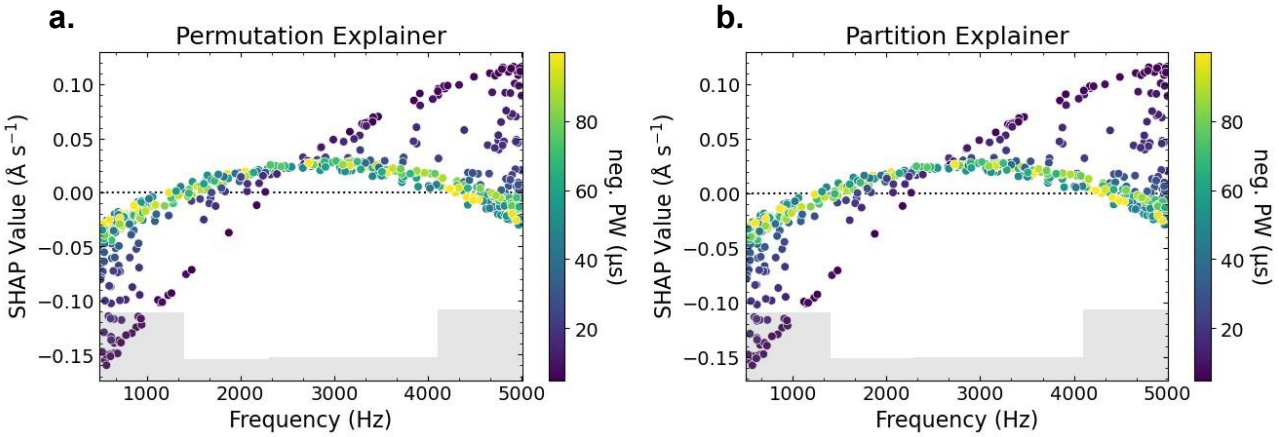


图 S5. 针对 图 3**图 3**中展示的低脉冲宽度铝数据集，评估了条件 SHAP 解释，以判断能否消除相关变量导致的交互效应以及虚假归因。在**a.**中为 a*Explainer*，在**b.** 中为 a*Partition Explainer*。两种情况下，计算得到的 SHAP 值与本文正文中使用的*ExExplainer*几乎完全相同，仅有细微差异。这表明此处观察到的交互效应可能具有一定合理性，其中*Frequency*代表该过程的背景等离子体条件。

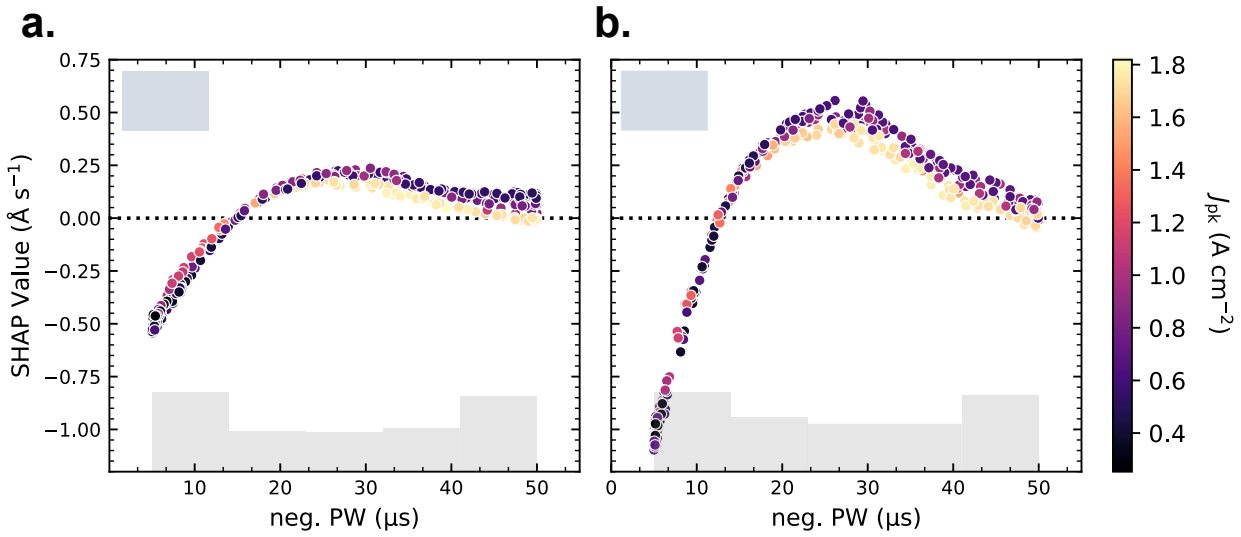


图 S6. 低占空比数据集的 SHAP 依赖图：**a.** 钛和**b.** 铝。众数均值以点线表示，图表底部的灰色条形图显示了数据点的分布。25 – 30 微秒处出现一个显著峰值，这归因于反向吸引效应减弱，正如正文所述。颜色刻度表示负脉冲宽度与 J_{pk} 之间的交互作用。由于 J_{pk} 是离子计数的指标，而反向吸引对此起着重要作用，因此这种交互作用是可以预期的。反直觉的是，随着 J_{pk} 增加，负脉冲宽度的影响会减弱。这可能是数据集框架所特有的；边界条件的详细说明见**表 S1**。

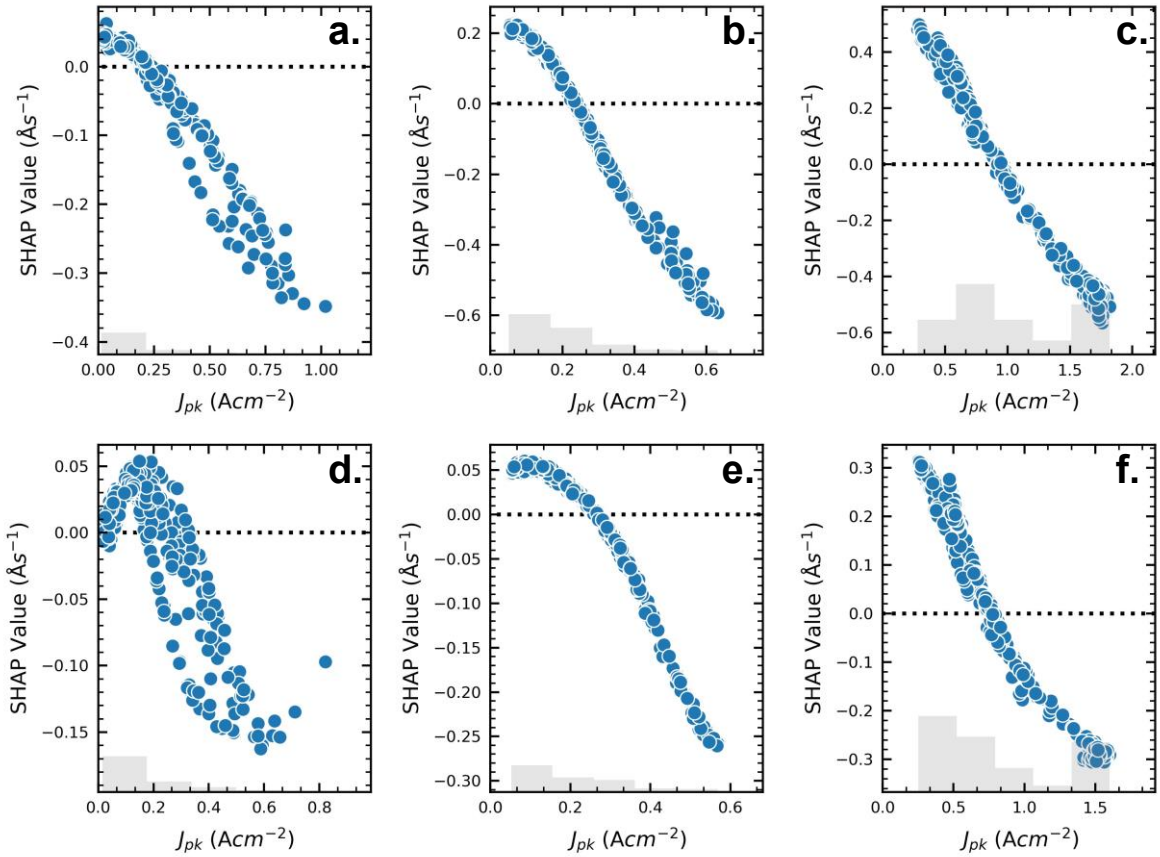


图 S7. 为更好地理解各个数据集中的预期关系，并避免纳入高度相关的特征（例如功率密度）所造成的潜在影响扭曲，上方展示了铝（**a-c**）和钛（**d-e**）数据集中 J_{pk} 的 SHAP散点图。大多数情况下，关系呈现相对线性的趋势。值得注意的是，在负脉冲宽度（5–100 微秒）下收集的一个钛数据集中，可以观察到明显的 S形；这预计是由于 J_{pk} 范围两端的数据不足并伴随过拟合所导致的伪影。

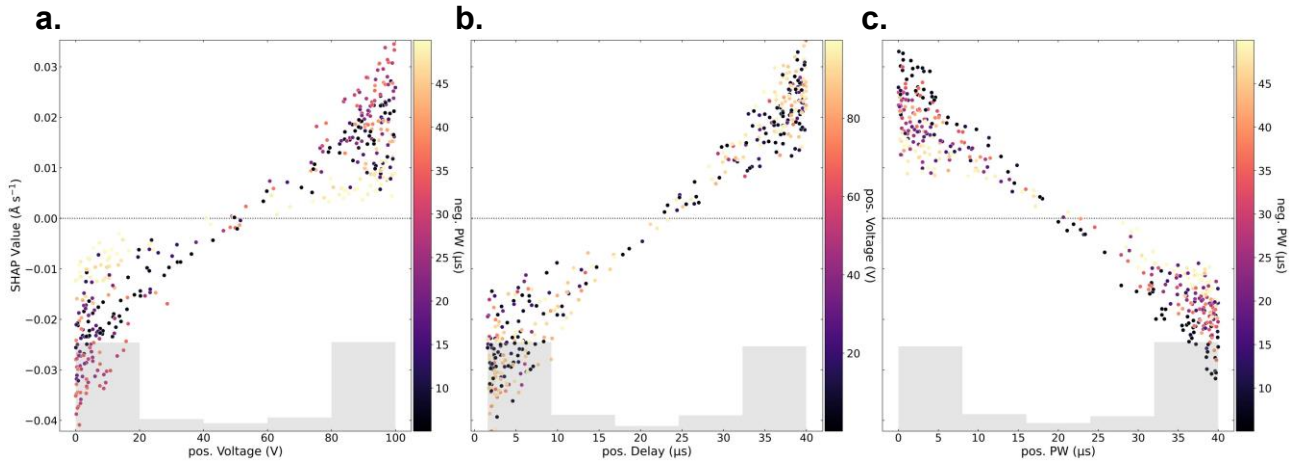


图 S8。 钛低占空比数据集正脉冲分量的散点图：**a.** 正电压，**b.** 正延迟，

以及上方所示的**c.**正脉冲宽度。正脉冲分量最显著的交互效应（通过网格方差计算）以色标表示，量化后的方差见**表 S1**。所有参数均呈现蝴蝶结形状，这通常意味着参数的预估影响较低。交互效应较弱，因此无法可靠地对这里观察到的趋势进行外推。 每个图底部的灰色条形图显示了数据点的分布，数据集的均值（0）以黑色点线表示。

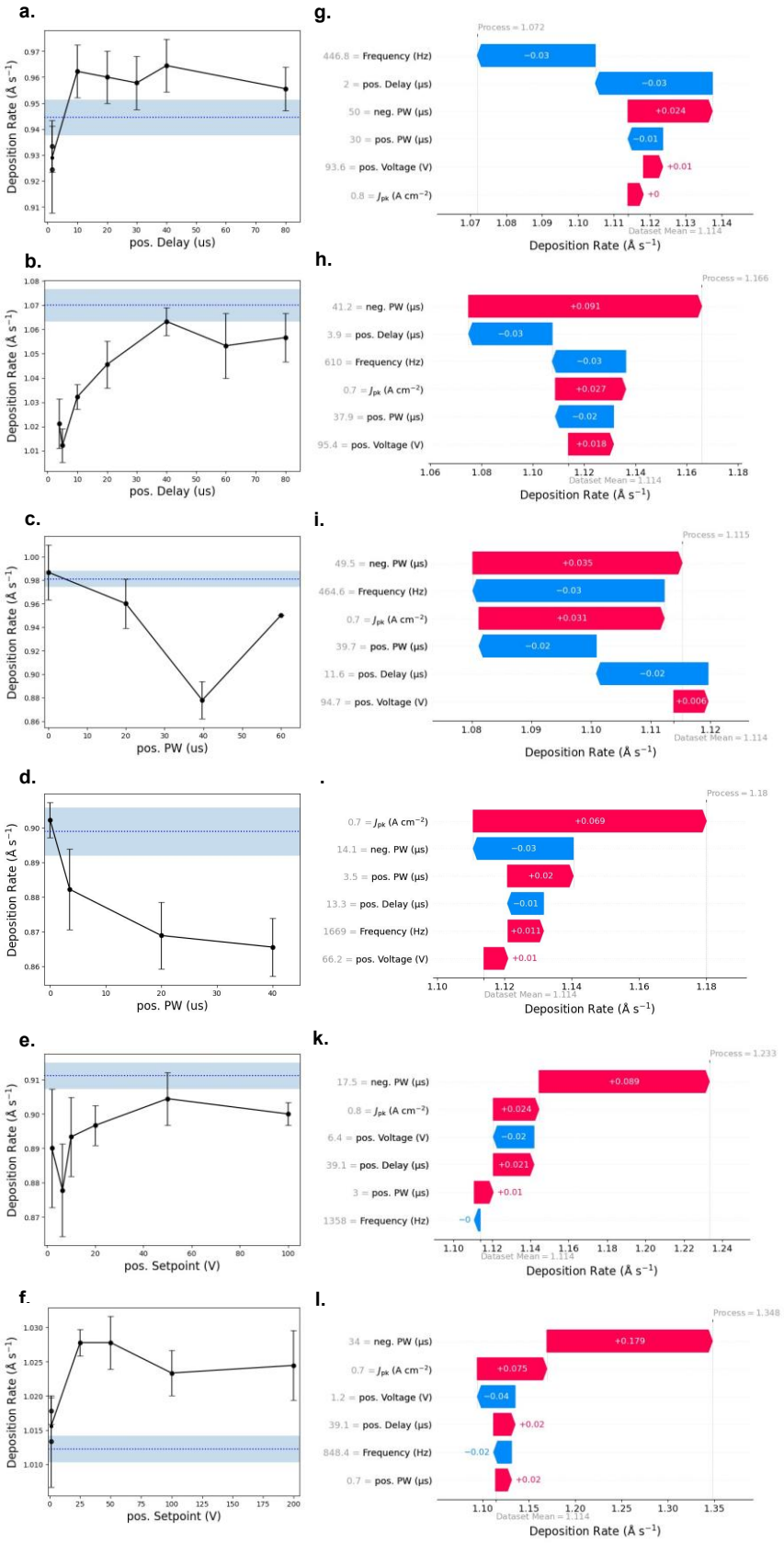


图 S9。 在完成 SHAP 分析后，对各个工艺条件进行了评估。首先，通过将正脉冲分量的 SHAP 值与该工艺中所有 SHAP 值绝对值之和进行比较，评估正脉冲分量预计影响最大的区域。随后选取了两个高影响点，并在扫描正延迟（**a-b**）、正脉冲宽度（**c-d**）和正电压（**e-f**）对应参数的同时测量其沉积速率。每种情况对应的工艺条件以瀑布图形式显示在右侧（**g-l**）。蓝色点线对应于关闭所有正脉冲分量时的工艺条件，用于帮助评估相对于纯单极性情况的沉积速率增幅。总体而言，这些趋势与 SHAP 分析中观察到的趋势一致，但其线性特征减弱，这可能是由于参数空间边缘处的采样条件稀疏所致。