arXiv:2601.08185v1 [cond-mat.mtrl-sci] 13 Jan 2026

通过整合自动相识别与人工智能辅助的人类推理，实现自主材料探索

Ming-Chiang Chang,[1, 2, *] Maximilian Amsler,[1, 2, †] Duncan R. Sutherland,[1] Sebastian Ament,[3] Katie R. Gann,[1] Lan Zhou,[4] Louisa M. Smieska,[5] Arthur R. Woll,[5] John M. Gregoire,[4] Carla P. Gomes,[3] R. Bruce van Dover,[1] 和 Michael O. Thompson[1, ‡]

[1] *Department of Materials Science and Engineering,Cornell University, Ithaca, NY 14853, United States* [2] *These authors contributed equally to this work* [3] *Department of Computer Science, Cornell University, Ithaca, NY 14853, United States* [4] *Joint Center for Artificial Photosynthesis, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125* [5] *Cornell High Energy Synchrotron Source, Cornell University, Ithaca, NY 14850, United States*（日期：2026年1月14日）

自主实验有望通过结合人工智能（AI）与模块化机器人平台，探索广阔的组合化学与工艺空间，从而加速材料开发。这类自驱动实验室不仅能够提高重复性实验的通量，还能融入人类的领域专业知识，引导搜索朝着用户定义的目标推进，包括提升材料性能指标。我们介绍了 SARA（科学自主推理智能体）的自主材料合成扩展方案，该方案利用自动化概率相标注算法提供的相信息，加快对目标相区域的搜索。通过将人工输入纳入扩展后的 SARA-H（人在回路的 SARA）框架，我们提高了底层推理过程的效率。我们利用合成基准测试展示了人工智能实现方案的效率，并表明人工输入有助于显著提升采样效率。我们针对若干氧化物材料体系（包括 Bi_2O_3, SnO_x 和 Bi–Ti–O）的薄膜样品开展了主动学习实验活动，使用机器人加工和横向梯度激光尖峰退火进行合成，并动力学俘获亚稳相。我们展示了人在回路的自主实验在 Bi–Ti–O 体系中的实用性：识别出能够稳定 δ-Bi_2O_3 和 $Bi_2Ti_2O_7$, 的广泛加工区域，探索了与保温时间相关的三元氧化物相行为，并提供证据证实相关预测：在 TiO_2 中进行 Bi 阳离子取代掺杂，会抑制亚稳态锐钛矿向不利的基态金红石相转变。我们开发的自主方法能够推动新材料的发现，并加深对材料合成及其性质的认识。

I. 引言

为应对全球挑战而进行的技术发展，极大程度上取决于能否部署性能更优异的新材料；尤其是在当今清洁发电和能源存储领域，这一点至关重要。[1,2] 尽管过去爱迪生式试错法成功发现了许多材料，但创新合成技术的出现，以及寻找新材料时化学复杂性这一新增维度，使得工艺空间大幅拓展，亟待深入探索。高通量（HT）合成[3,4] 已成为一种强有力的方法，可通过组合方式绘制这一搜索空间中的广大区域，并借助精确的从头算计算[5,6]，利用自动化计算筛选预测新型材料[7,8]，并结合先进的全局优化算法。[9–11] 如今，此类高通量方法能够产生大量数据集，因此也需要同样先进的数据分析技术，以阐明复杂的加工-成分-结构-性能关系。与此同时，经过整理的材料信息已汇集于众多在线存储库中，可供进一步分析，[5,6,12] 这标志着数据民主化工作取得了重大进展，也有望加速材料开发。[13]

这些直接实验和计算机模拟实验所产生的数据，也对许多机器学习（ML）模型的训练集至关重要，有助于改进预测模型以指导材料开发。近期突出的例子包括 AlphaFold，[14] 它依托蛋白质数据库构建蛋白质折叠模型；以及 GNoME，[15] 一个基于图神经网络的无机材料生成框架，其图神经网络以材料数据为训练数据。深度神经网络和基础模型等预训练 ML 模型[16–18] 擅长插值，在数据量足够大时表现良好；而主动学习（AL）方法更适合在现有数据稀缺时指导探索过程、获取洞见，因此更有助于加速材料实验。[19] AL 算法旨在通过提出能在给定条件下提供最有用信息的最优实验，逐步改进模型（无论是 ML 模型还是其他模型），

* mc2663@cornell.edu
† amsler.max@gmail.com
‡ mot1@cornell.edu

依托现有知识，从而通过反馈循环有效推动学习过程，并确保数据和时间利用效率。主动学习在材料发现中的成功应用已见于多个领域，包括相变材料，[20] 具有低热滞后的镍钛基形状记忆合金，[21] 以及碳纳米管的选择性合成。[22,23] 与此同时，已有多个用于新型有机化合物闭环合成的自主机器人实验室建成，[24–28] 而无机材料合成的类似基础设施仍在开发中。[29–31]

尽管人工智能在高维空间中进行自主、高效的实验规划方面潜力巨大，[32–34] 但人工智能仍难以结合实验结果进行物理推理。相比之下，人类难以理解高维分布，却能凭借细致的物理直觉和过往经验解读结果，并以此指导实验。例如，当人类观察到意外行为时，往往会大幅调整原先确定的下一项实验。理想的实验工作流程应充分发挥人工智能与人类各自的优势：自主人工智能智能体能够轻松免去科学家处理实验规划细节的负担，让他们转而专注于实时从数据中提炼物理意义。这类似于编程领域中的人工智能助手，例如智能体编程：人工智能协助编写实现特定功能的代码，而工程师则专注于整体代码集成和高层级任务。[35–37] 关键问题在于，应如何划定恰当的边界，以及如何创建有效的界面，促进人与机器之间复杂且协调有序的协作，最终优化用于复杂材料发现的“人在回路”人工智能。[38,39]

为此，我们拓展了SARA（科学自主推理智能体）的能力，[40] 构建了增强型工作流程，将人类科学家的推理纳入其中，以指导自主实验活动中不断演变的目标。具体而言，我们在整合自主高通量处理与横向梯度激光尖峰退火（lg-LSA）的活动中，展示了“人在回路的SARA”（SARA-H）[41] 以及对[42] 薄膜的实时结构表征。随着对工艺-成分空间的认识不断发展，人在回路中调整优先级，从探索转向优化目标相的合成条件（开发）。在三个复杂氧化物体系上开展的合成测试和主动学习实验均证明了引入相信息和先进采集函数的优势，这三个体系分别为Bi_2O_3，SnO_x亚氧化物体系以及伪二元Bi–Ti–O体系。我们在第$_2O_3$和Bi–Ti–O体系的第II C 1和II C2节中详细讨论了我们的发现。SnO_x亚氧化物体系作为参考基准测试，其详细信息收录于补充材料中。[43] 通过在主动学习周期中融入人工专家交互，我们能够实现特定材料相的定向合成。例如，在Bi–Ti–O体系中，我们以铋取代的锐钛矿为目标并绘制了其相场；据预测，该相具有增强的光催化行为。[44–46] 凭借这些进展，SARA-H成为加速实验材料发现方法发展中的重要里程碑。

II. 结果与讨论

A. 使用SARA-H进行定向合成

SARA-H框架旨在高效探索合成相图，并以特定相的合成为目标。我们尤其关注金属氧化物，因为在通过lg-LSA实现的超快退火条件下，这类材料能够形成众多亚稳态多晶型。通常，相的合成条件受到前驱体、化学计量比、合成方法以及温度和压力等热力学加工量的有限范围和/或约束。即使许多相被合成并淬冷至环境条件下，在相关器件应用的工作温度下重新加热或运行时，它们也常会分解为更稳定但不太理想的状态。因此，人们已付出大量努力，以更好地理解无机材料中亚稳性的热力学标度[47,48]，并制定在形成后于工作条件下稳定这些材料的策略。[49]

SARA-H的总体工作流程如图1所示。我们的实验合成模块处理薄膜成分库；这些成分库此前通过射频（RF）磁控溅射制备：将前驱体非晶薄膜沉积到带有热生长二氧化硅缓冲层的重掺杂硅晶圆上。通过共溅射多个靶材，可以沉积成分梯度，使晶圆上的成分平滑变化；其中化学计量比是晶圆上位置的函数，$\mathbf{c}(x,\ y)$。

这些薄膜库采用 lg-LSA 进行处理。lg-LSA 可在高温下形成平衡相和亚稳相，并通过快速加热与淬火将其动力学捕获至环境条件下。与其他传统薄膜样品退火方法（包括热板、炉子或快速热退火）相比，[50] lg-LSA 能够在空间受限区域内进行受控的快速处理，淬火速率为 $10^4 - 10^7$ K/s，峰值温度 T_p 仅受基底熔点限制（1410 °硅基底为 C）。扫描激光具有特意设计的横向强度分布（通常近似高斯分布），使每条 lg-LSA 条带都具有空间变化的热分布。工艺温度和时间取决于激光功率和扫描速度，其特征参数包括条带中心的峰值温度

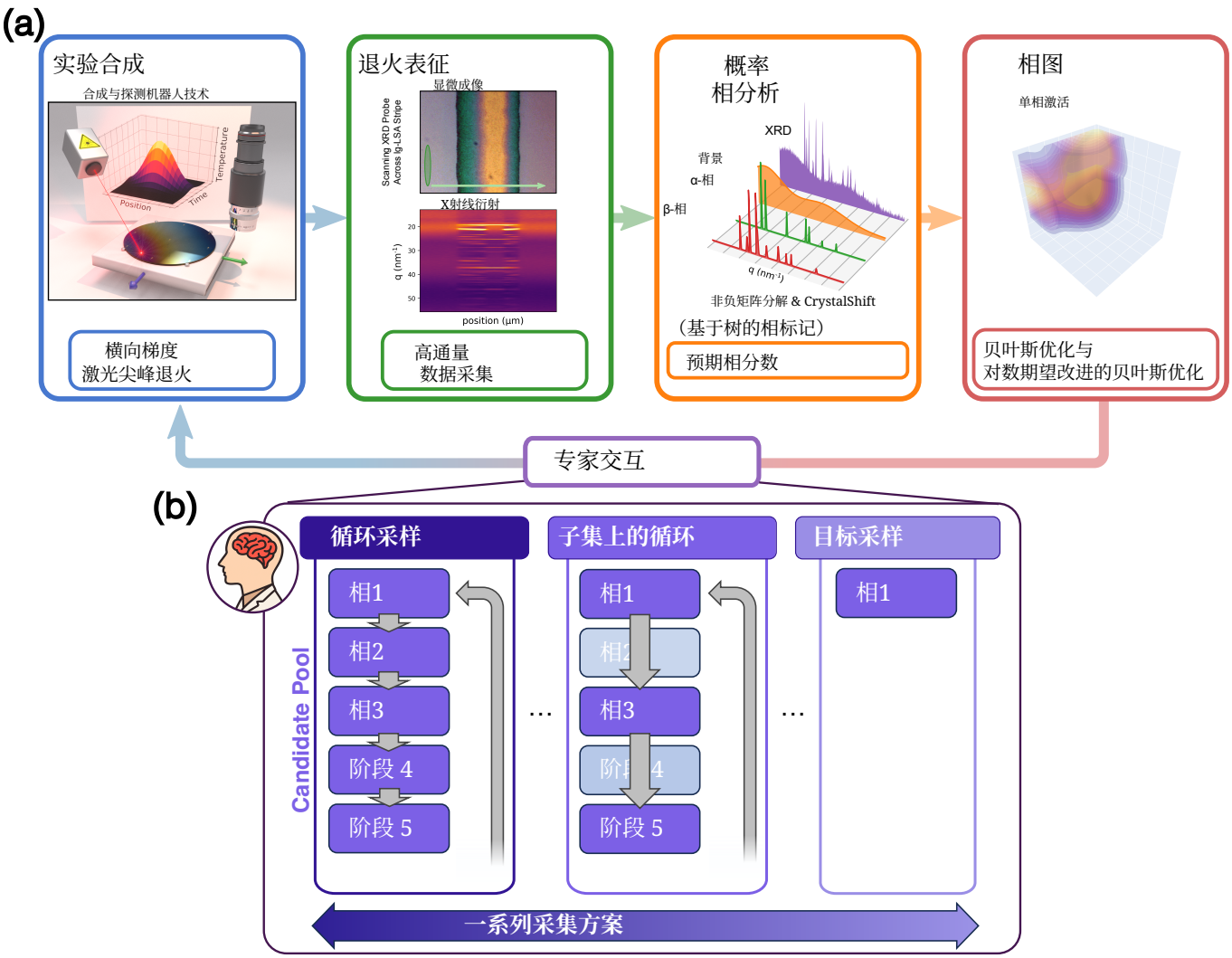


图1. SARA-H的整体工作流程。(a) SARA-H自主实验工作流。最左侧面板展示了SARA-H的合成技术，该技术基于在特定条件下使用lg-LSA对非晶薄膜样品进行退火。图中展示了实验装置的三维渲染图：左侧为激光，右侧为代表表征的相机，背景中为功率分布，薄膜样品安装在载物台上。随后，使用窄束同步辐射X射线衍射对退火后的lg-LSA条带（第二个面板）进行表征。上方图像显示退火条带的显微图像，以及横跨条带进行扫描的名义XRD照射范围；下方图像则展示相应的XRD热图。第三个面板展示了如何使用概率多相标记算法CrystalShift对衍射数据进行实时分析。最后，可利用概率相模型得出的预期相分数构建相图（以高维加工空间中的概率分布表示），并通过贝叶斯优化逐步改进该相图。通过执行下一次最优合成，闭合主动学习循环。(b) 可利用人类专业知识增强优化策略，从而进一步提升特定相的定向合成。对于给定的材料体系，专家会准备一份候选相清单，以便在主动学习运行中进行研究。运行期间，专家监控结果，并决定在主动学习循环中保留哪些候选相用于优化。这种人在回路行为为专家提供了一个控制自主实验行为的界面。SARA-H工作流中每个步骤所涉及时间尺度的详细信息汇总于补充材料第VIIF 节。

以及 T_c与加热和淬火速率相关的保温时间。对于本研究中的实验，条带上的温度分布半高全宽（FWHM）为 $x_w \approx 360\ \mu$m，具体数值会随退火条件而有所变化。图 实验合成面板中的插图（图1(a)）为

展示 lg-LSA 过程中退火温度分布的示意图。加热时长及相应的加热/淬火速率由保温时间 τ 表征，其定义为激光光斑的半高全宽除以载物台速度。尤其是冷却/淬火速率可能极高（最高可达 10^7 K/s），这是由于

薄膜直接接触导热性良好的硅衬底。每条 lg-LSA 条带的保温时间 τ 相同，但沿条带的温度条件连续变化，因此会随峰值退火温度的不同形成多个相。

每次实验性lg-LSA条带退火后，我们都会采用多种适当的表征技术分析由此产生的相行为，如图退火表征面板所示。1(a)。在先前的工作中，[51] 我们采用显微成像和光学光谱法，识别与氧化物薄膜光学性质变化直接相关的结构相变。[52] 随后，我们利用这些跨越每条lg-LSA条带的光学测量结果，划定相边界，而不明确识别晶体学相，从而绘制出未标注的加工相图。在本研究中，我们修改了SARA-H中的分析智能体，引入粉末X射线衍射（XRD），使智能体能够直接获知加工过程中合成的具体晶相，如图概率相分析面板所示。1(a)。为此，我们将一束聚焦的 20 μm宽X射线束沿每条条带扫描，获取随横向位置（对应温度梯度）变化的衍射图谱。我们将退火条带的完整衍射数据输入非负矩阵分解（NMF）算法[53]，以降低维度并加快数据处理。该非负矩阵分解算法识别出最具代表性的XRD图谱，用于以最小误差重构完整的X射线衍射数据矩阵，从而确保不会臆造虚假的XRD图谱。随后将识别出的X射线衍射基输入CrystalShift，[42] 这是一种基于树的概率多相标注算法，可快速分析XRD图谱。之后，将标注结果与非负矩阵分解的线性系数相结合，得到预期相激活沿温度方向的分布及其相关不确定性（针对给定的保温时间）。如图相图面板所示，1(a)中展示的预期相激活可作为量化相分数的稳健替代指标。

我们利用退火条带的预期相激活，构建并持续更新一个高斯过程（GP）模型，用于表示参数 {c τ， T_p}下的相图，该模型编码了 p_k 每种已存在相的占比 k。该模型不仅有助于构建准确的相图，还可兼作主动学习循环中优化采集函数的代理模型，并根据现有信息确定下一次退火条件。尽管先前版本的 SARA 仅通过针对光学数据中梯度最大的区域来优化相边界图，[51] 但X射线衍射和CrystalShift得到的概率相分布支持更精细的优化目标。尤其是，我们可以利用贝叶斯优化实现定向材料合成。这类优化的核心是采用了一种近期开发的、基于期望改进（EI）的采集函数 logEI，[54] 该函数可避免数值下溢，因此比常规 EI 函数更加稳定，也更易于优化；随后，我们以此函数为基础制定了高效的采样策略。在代理模型构建和采集函数优化过程中，我们都恰当地传播了实验误差，以提高主动学习智能体的稳健性和性能。第IIB节将全面比较不同的采样方法。

最后，我们通过一个简单而强大的界面将人机交互融入 SARA-H，该界面如专家交互面板所示，见图1(a)。人类科学家参与自主实验的优势在于，他们能够向模型提供更高层级的非确定性信息；通过审查模型的当前状态和汇总数据，这些信息可以改进决策过程。专家知识的形式多种多样，既可以是通过视觉识别特定相的熔点或剥离条件，也可以是限制模型的搜索边界，或纠正对X射线衍射数据的误分类。

在本研究中，人工专家可以实时修改主动学习循环的目标。主动学习试验开始时，通常会向分析智能体提供目标材料体系中所有潜在相的完整列表，如图循环采样选项卡所示，见图1(b)。主动学习会循环遍历该列表，并尝试在每次循环中最大化一个定向相的预期相分数。运行过程中，人类可以查看数据，并决定添加或移除候选相（如图子集循环选项卡所示，见图1(b)）。移除候选相的原因包括但不限于：特定相的相场已充分收敛、该相可能无法稳定存在，或对某些相的兴趣高于其他相。这种轮询式循环采样方法避免了为优化类熵目标而进行多元高斯过程的高成本评估。

SARA-H 的这一实现还能够模拟科学家搜索特定相的行为，并尝试在每一轮中优化该相的转化率（称为目标采样，见图 1（b））。通过调整候选相，我们的界面支持在探索与利用两端之间采用一系列采集方案，从而能够实时控制自主实验的行为。具体而言，我们将这一人机协作方案融入复杂伪二元 Bi-Ti-O 体系的自主实验过程中（详见第 II C2节）。

B. 采样策略的合成基准测试

识别特定相的最佳合成条件这一任务，与通常用于基准测试主动学习方法的常见问

题不同，例如阿克利函数，[55] 这类基准通常专门设计了对主动学习方法具有挑战性的特征（如多个局部极小值、狭窄山谷、平坦的损失等高线等）。为了识别有助于相形成速率的实验条件，通常假设目标分布较为简单：其最大值明确，且非零值位于参数空间中的单个连续区域内；少数例外情况（相）可能包含多个连续区域。为了量化利用相信息解决这一特定问题的优势，并对不同采样策略进行统计比较，我们在一个三维参数空间中的实验数据集上进行了测试，其中前两个自由度（DOF）分别代表峰值退火温度和保温时间，第三个自由度代表一个组成变量。该系统包含 8 个相区，这些相区是根据 Bi-Ti-O 系统的真实实验数据拟合而成的；该系统将在第 IIC 2 节 中进一步讨论。

我们主要使用两个基准指标来评估各种采样策略的效率：遗憾值的中位数和四分位距 r，其中 r是一个衡量指标，表示主动学习模型找到的相 k 的最大相激活度 $a_k(\boldsymbol{\theta}^*)$ 与真实值最大相激活度 ˆ $a_k(\boldsymbol{\theta}$在给定参数集$\boldsymbol{\theta} = (\mathbf{c}\ \tau, T)$ 下的相对差异。中位数遗憾值是特定迭代中所有测试试验遗憾值的中位数。我们对四种不同的采样策略进行了基准测试，包括作为基线方法的随机采样和不确定性采样，以及本研究提出的两种方法，即目标采样和循环采样（伪随机方法的结果见补充材料中的图 S1 [43]）。

对于上述每种主动学习采样策略，我们也测试了其条带采集变体；该方法是在我们先前的工作中开发并介绍的。[51] 条带采集考虑 lg-LSA 条带的温度范围，以确定后续退火的最佳条件，可视为一种批处理形式。对条带变体进行基准测试，可评估 lg-LSA 条带中的温度梯度相信息在多大程度上提升了我们工作流程的性能。每种采集方案均进行了 500 次合成主动学习试验，以获取性能统计数据。由于运行时间较长，条带变体重复进行了 100 次。

图 2(a) 显示了八个目标相之一的代表性中位数遗憾值结果。我们的结果清楚地表明，与随机采样相比，采用主动学习技术可显著降低遗憾值，尽管这些技术的表现并不尽相同。

不确定性采样策略作为采用主动学习方案的基线。在不了解任何相信息的情况下，它选择能够最大程度降低模型整体不确定性的条件，用于下一次主动学习迭代。尽管如此，从长期来看，它仍优于随机采样，但由于缺乏利用对系统更深入理解的能力，其性能最终趋于平台期，

对系统更深入理解的能力。

目标采样采用 logEI 采集函数，最大化单个目标相的预期相分数。这使主动学习能够聚焦于某个特定相；从设计上看，与更均匀地对整个参数空间进行采样的不确定性采样相比，目标采样更适合利用相信息。

相比之下，循环采样会遍历所有可能的候选相（共十二种，其中八种为真实相，四种为干扰相），旨在每次主动学习迭代中优化单相激活。这种策略模拟了一位科学家：他列出了一些可能值得关注的相，但尚不确定应深入探索哪一种相或哪些相。我们发现，在主动学习活动的早期阶段，与不确定性采样相比，这种策略在为某个特定相确定最优合成条件方面效率较低；但经过数次主动学习迭代后，它通常优于不确定性采样，体现了将相信息纳入决策所带来的收益。循环采样尤其明显地体现了对汇总相信息的利用与挖掘：绿色虚线显示遗憾值逐步降低的清晰阶梯。出现这些阶梯的迭代次数，正对应于图 2(a) 中所绘相被设为目标相的迭代次数。

采用条带采集方法后，所有采样策略的表现都显著改善，如图 2(a) 中同色虚线与实线的差异所示。这表明，lg-LSA 的高通量表征已有效整合到采集函数中。这也体现了将高通量实验中密集且相关的信息纳入主动学习的一般价值。

接下来，我们研究了遗憾值的四分位距，以更好地理解各种主动学习策略中探索与利用之间的权衡，如图 2(b) 所示；这里的目标相与图 2(a) 中相同。四分位距定义为统计集合中遗憾值分布的 75^{th} 和 25^{th}百分位数之差，可用作主动学习策略行为的替代指标。当每次统计主动学习运行都对参数空间中的不同区域进行采样（探索）时，四分位距会较大；而四分位距较小时，则表明各主动学习实例的行为相似。图 2(b) 中，各采样策略的四分位距曲线都呈现相似的趋势：起初四分位距增大，随后转而下降，最终逐渐趋于平缓。这三个阶段可解释如下：

首先，四分位距最初的上升表明主动学习正在探索该空间，因此每次主动学习试验观察到的最大相激活度存在显著差异。上升越陡，探索阶段的效率就越高。条带采样的变体尤其高效，因为每条条带都能收集到更多信息。

其次，在探索阶段之后，所有方法都

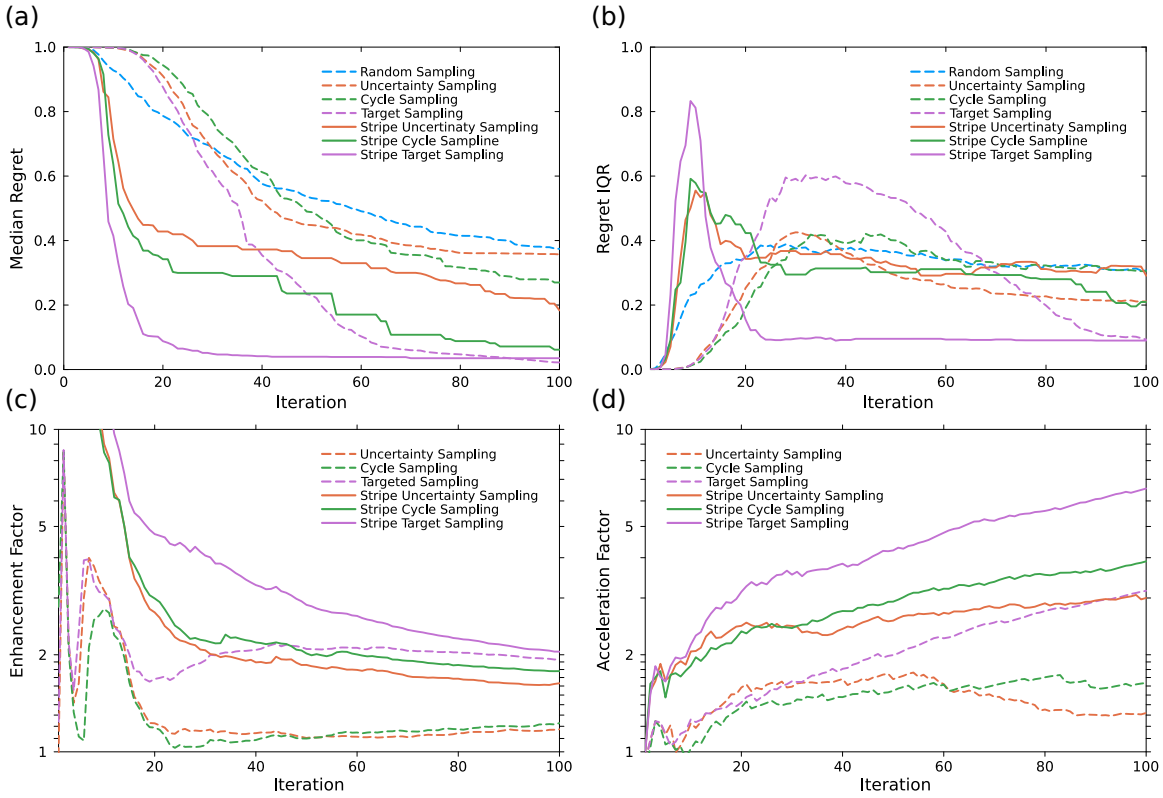


图 2. 合成相空间中各种主动学习采样策略的性能。(a) 对于包含共 8 个相的材料体系，展示其中一个相的中位数遗憾随迭代次数的变化，并比较不同采样策略。实线表示条带变体，虚线表示单点对应方法。(b) 与 (a) 中相同的相，其遗憾值四分位距随迭代次数的变化，按各采样策略分别展示。与随机采样相比，其他方法的遗憾值四分位距更早开始上升和下降，且变化更为显著。这表明主动学习方法能够高效地进行探索与利用。(c) 增强因子表示在各个阶段通过主动学习（AL）获得的目标值与通过随机采样获得的目标值之比，并对材料体系中存在的全部 8 个相取平均。该数值说明采用主动学习技术后结果的提升程度。(d) 加速因子表示随机采样达到相同目标值所需的平均迭代次数与各主动学习策略所需平均迭代次数之比，并对所有存在的 8 个相取平均。

会在第二个域中经历四分位距下降。这种下降有两个来源：(i) 可能是主动学习运行利用信息所致。四分位距下降表明，主动学习实例已经充分探索参数空间，能够利用这些信息优化相，并开始就目标相的位置达成共识，最终得到相近的 $a_k(\boldsymbol{\theta}^*)$，从而使四分位距减小。(ii) 新采样点与前一个点的信息存在重叠，这种影响实际上是随机采样中唯一会导致四分位距降低的来源。四分位距下降得越陡，主动学习利用相空间信息的效率就越高。根据上述解释，我们观察到，在早期迭代中，循环采样和目标采样的四分位距曲线与不确定性采样的曲线重叠，因为在发现显著的相分数之前，它们在数学上是等价的。然而，四分位距开始下降后，目标采样呈现出大得多的负斜率。这一观察结果，再加上与不确定性采样相比，遗憾值更低，这表明目标采样策略的学习速度明显快于不确定性采样或随机采样。

第三，在最后一个领域中，四分位距曲线趋于平稳，达到一个残余值。较大的残余四分位距表明，额外的主动学习实例不会收敛到同一个最终模型。较小的残余分布范围至关重要，因为它证明了学习效率和模型收敛的稳健性。值得注意的是，如补充材料中的图S2 所示，我们的基准集中全部 8 个相的四分位距曲线也呈现出类似的行为。[43]

总体而言，我们的合成基准测试表明，目标采样和循环采样策略表现最佳，显著优于随机采样和不确定性采样。值得注意的是，如果候选集因人工干预而缩小，则采样表现预计会介于两个极端之间，即目标采样和循环采样。

为量化使用主动学习带来的益处，我们对提升

以及所发现的最高活化度的加速情况进行了基准测试，并分别采用 Liang 等人提出的指标，展示于图 2(c) 和图 2(d) 中。[56] 结果表明，主动学习技术可将寻找特定相合成最佳条件的过程加快两至五倍，并能找到比随机采样高约两倍的转化率。关于提升和加速因子的进一步讨论见补充材料第 VIIB节。[43]

C. 真实材料体系中的主动学习实验

1. *Active Learning on Unary Systems*

在通过合成测试确立循环采样的有效性后，我们将注意力转向真实材料的合成，以探索复杂氧化物中的相形成。我们首先考虑了 Bi_2O_3 体系，其相图涵盖了至少五种经实验观察到的不同多晶型。[57,58] 亚稳态 δ-Bi_2O_3 相备受关注，尤其是在其作为燃料电池固体电解质的应用方面。[59] δ-Bi_2O_3 相具有缺陷萤石型晶体结构，其特点是氧空位浓度高，因此其氧离子电导率在迄今有记录的固体氧化物中最高。[60] 然而，其应用受到狭窄热力学稳定窗口的限制，该窗口仅限于 $727-824$ °C 之间的温度范围，因而无法实现工业规模应用。尝试通过钇[61] 或稀土金属取代，在室温下稳定 δ-Bi_2O_3，却会导致离子电导率下降。因此，目前的研究重点是通过晶界工程[62] 和精细的热处理[63]，寻找在环境条件下维持相纯 δ-Bi_2O_3 的途径。

我们此前利用 SARA 和 lg-LSA 自主探索了 δ-Bi_2O_3 的相图，[51] 仅使用光学技术（包括显微术和反射光谱法），便在工艺相图中确定了目标 δ-Bi_2O_3 的边界。本研究重新考察了这一体系，并利用 CrystalShift 快速解读 X射线衍射图谱的能力，实时构建了一张完整标注的相图。Bi_2O_3 体系特别适合作为我们新算法的应用案例，可用于比较由此得到的相图。

在 SARA-H 的闭环实验中，我们首先使用一片非晶态 Bi_2O_3，薄膜，其沉积条件与我们先前工作中的条件相同。[51] 主动学习代理以模拟 X 射线衍射图谱初始化，这些图谱由潜在候选相的一组选定原子结构推导而来，具体包括从无机晶体结构数据库中检索到的 Bi_2O_3 的 α-、β-、γ-、δ- 和 ϵ-相，[12] 并对候选池中的所有相采用循环采样。接下来如第IIB节所述，这种采样技术旨在迭代地最大化相 $k \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon\}$的相激活度，并使用对数期望改进算法确定下一次实验。[54] 在 SARA-H 中，相关相 k 会在每次主动学习迭代中轮流从候选相中选出；因此，每一步都会定向选择不同的相。请注意，尽管每次迭代只定向选择一个相，但所有候选相的信息都会得到更新（即特定加工条件下的当前相分数）。因此，所有候选相的相图不确定性都会同时逐步降低。

图 3(a) 展示了经过 50 次迭代后得到的 Bi_2O_3 完整标注相图。该相图根据预期相分数绘制，并以色彩饱和度表示各相的相对含量。与文献[51] 图 3D 面板的比较显示，两张相图映射结果吻合良好。由于温度校准方法得到改进（见第 IVC节），温度相较先前结果有所偏移。Bi-O 体系对自动相标注算法尤其具有挑战性，因为 β-Bi_2O_3 的 X射线衍射图谱与 δ-Bi_2O_3 非常相似，仅因对称性破缺而出现一些峰分裂。这种相似性使得仅凭 X射线衍射确定共存区颇为困难。不过，概率标注有助于识别两相区，从而绘制出可靠的相图。

请注意，在约 700 °C以上观察到的晶体学织构化 ($\delta + \beta$)-Bi_2O_3源于熔融淬火过程。显著的织构会导致许多峰未出现在X射线衍射数据中，从而降低非负矩阵分解和相标记的可靠性。因此，需要人工专家协助明确识别此类区域。这既可以在主动学习活动期间实时完成，也可以像本研究中那样，在分析数据以生成最终相图时作为后处理步骤完成。处理这类织构薄膜的X射线衍射数据，偶尔可能会导致工作流程中的标记错误；不过，我们很少会预期在熔化温度达到之前出现显著织构，或形成尺寸与X射线探针尺寸相当的晶粒，而这两种情况都可能导致XRD图谱中缺失峰。另一方面，如果预先预期会出现织构，则可以通过纳入CrystalShift原始研究中概述的调解技术，实时可靠地表征这些特征。[42]

图中展示了 SARA-H 主动学习智能体的学习行为。3（b）中，R_s^2（见第IVH 2节）分数以每次迭代为单位绘出，并与根据95次退火实验采集的X射线衍射数据构建的完全收敛相图进行比较。图中显示，仅经过约50次迭代，平均R_s^2 分数便达到超过0。8的值，表明相图已收敛。对于相同的材料体系，参考文献[51] 中经过70多次迭代才达到类似的R_s^2 值，比本研究多出40%。

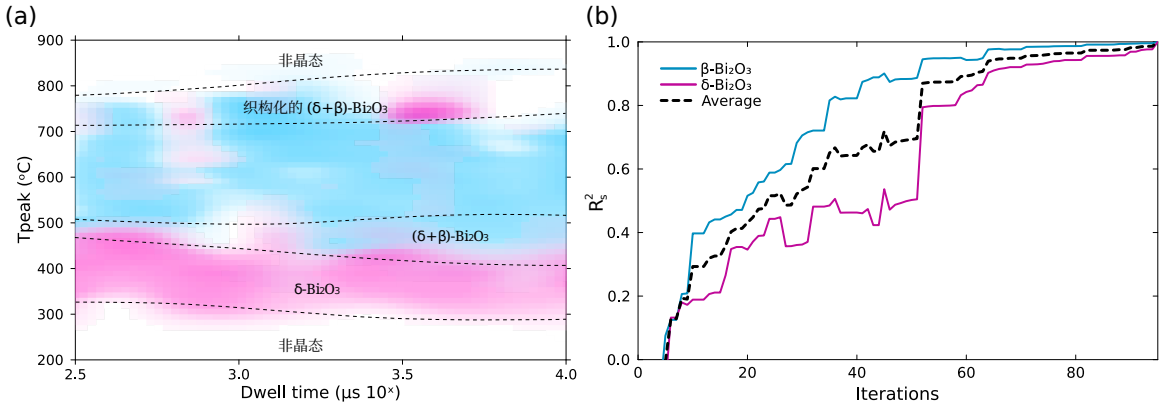


图 3. (a) SARA-H 经 95 次迭代完成收敛的主动学习循环后，Bi_2O_3 系统的加工相图。蓝色和紫色区域分别表示存在 β-Bi_2O_3 和 δ-Bi_2O_3, 。各区域的饱和度与相应的相激活度成正比，非晶区域以无色区域表示。黑色虚线近似表示相边界，旨在引导视线。(b) 两种观测到的相的 R_s^2 收敛情况随主动学习迭代次数的变化，虚线表示其平均值。

本研究中观察到的结果。

这种更快的学习可归因于两个关键因素：(i) 与反射光谱法相比，X射线衍射数据包含更丰富的物理信息，从而促进了学习加速。X射线衍射不仅依赖光学数据的变化率，还能提供不同条件下的相信息，因此可以直接优化目标相。(ii) 最大化相活性比仅依据光学梯度关注相边界更容易优化，因为边界区域占据的相空间仅是相区本身的一小部分。当转向成分自由度更多的体系时，这一问题会进一步加剧，因为与相区相比，采样到相边界区域的可能性会进一步降低。

我们还将 SARA-H 应用于第二个单一成分体系——SnO_x 亚氧化物体系，以此作为进一步的基准测试，复现并验证 Sutherland 先前研究的关键发现。[65] 使用相同的封盖和未封盖亚氧化 Sn–O 薄膜，SARA-H 的自主学习框架重建了加工相图，其结果与此前通过穷尽式 lg-LSA 退火和基于同步辐射的实验获得的结果高度吻合。学习得到的相行为重现了 Sutherland 的核心结论，包括从共结晶 SnO/金红石 SnO_2 到完全氧化，最终分解为金属 Sn 的相变序列，以及大气吸氧在毫秒级退火过程中的决定性作用。具体而言，未封盖薄膜会迅速氧化为 SnO_2, ，而 Al_2O_3 封盖层则能有效抑制氧渗入，并在宽广的工艺窗口内稳定 SnO。自主学习得到的封盖和未封盖样品相图见补充材料中的图S3 ，[43] 相关学习曲线见图S4补充材料[43] 显示，收敛速度很快，未封盖和封盖薄膜均在少于 10 次迭代后达到 $R_s^2 = 0.8$，这表明 SARA-H 学习 SnO_x 相空间相对容易。与原始穷尽式研究所需的 105 次实验相比，资源消耗减少了一个数量级以上。实验详情和分析见补充材料[43] 第VIIC节。

2. *Active Learning on a Pseudo-Binary Composition Spread: Bi-Ti-O*

一种挑战大得多的自主实验涉及将 Bi_2O_3 与 TiO_2结合。迄今已知的 TiO_2 多晶型超过八种，其中最常见的晶相包括金红石（α-TiO_2）、锐钛矿（β-TiO_2）和板钛矿（γ-TiO_2）。后两者虽然是亚稳态，但由于具有更高的光催化活性，在实际应用中更受青睐。[44–46, 66, 67]

文献中已记录了三元 Bi_2O_3-TiO_2 体系中各种化合物的形成。该体系尤为引人关注，因为它展现出多种可用于不同应用的材料特性，包括优异的介电、压电、光折变、光催化或铁电特性。[68–74] Kargin等人[64] 对文献中的研究结果进行了全面总结，并绘制了最新的 Bi_2O_3-TiO_2 体系平衡相图，供参考，见图 4(b)。补充材料第 VIID节对该材料体系进行了全面综述。[43] 根据文献调研，我们将该体系的研究目标设定为：验证 Bi 掺杂能稳定锐钛矿这一预测，并研究该体系中二元氧化物的形成动力学。

我们利用 SARA-H 研究了一个薄膜库

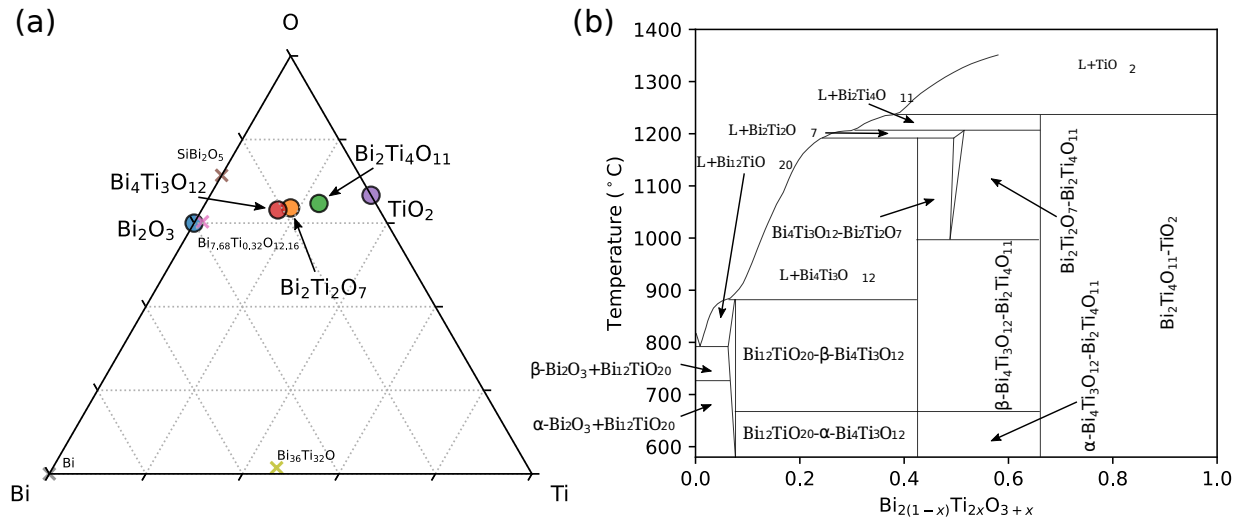


图 4. (a) Bi-Ti-O 三元相空间的吉布斯三角形。图中以圆圈或叉号表示概率相判定算法候选池中考虑的所有成分。圆圈表示实验中观察到的成分，叉号表示未形成的相。请注意，大多数候选成分位于 Bi_2O_3 与 TiO_2, 之间的连线上，从而确保适当的电荷平衡。(b) 根据参考文献绘制的平衡相图。[64] 成分轴根据参考文献中的原图重新缩放[64]，以符合本文采用的原子分数约定。

TiO_2 和 Bi_2O_3, 薄膜库，该薄膜采用射频反应溅射制备，使用了放置在几何上相对位置的元素靶材。由此制备出成分渐变薄膜，其成分范围覆盖了 Bi_2O_3-TiO_2伪二元系的大部分区域，如补充材料中的图S6 所示。[43] 为启动主动学习活动，我们从文献中收集了实验确定的晶体结构，并选出 12 个候选相，用于初始化 CrystalShift 和主动学习代理。除了 Bi-Ti-O 体系中单质氧化物和二元氧化物的晶体结构外，还纳入了 $SiBi_2O_5$ ，因为观察到 Bi_2O_3 在熔化时会与基底反应形成硅化物。除 $Bi_{36}Ti_{32}O$ 外，所有候选相均位于 Bi_2O_3 和 TiO_2之间的连线上，处于 Bi-Ti-O 吉布斯三角形内，如图 4（a）所示，从而确保名义氧化态及相应的电荷平衡。

与单元体系不同，我们逐步调整候选相池，以指导 Bi-Ti-O 体系的合成过程；这一流程大致将主动学习活动分为三个阶段（图 5）：

i) 探索（45 次迭代）：在主动学习活动的初始阶段，我们采用了循环采样采集函数，并考虑全部 12 个候选相。完整的候选相列表见补充材料。[43]

ii）精炼探索（25 次迭代）：初步探索后，我们对相区进行了可视化和检查。我们确定，使用 lg-LSA 无法在非晶薄膜前驱体上合成某些相，因此将其移除以加快流程。

iii）定向利用（50 次迭代）：在最后阶段，我们保留了三个相，以专注于最初设定的目标。

SARA-H 主动学习活动的分阶段学习曲线如图 S5所示，见补充材料。[43] 与 Bi_2O_3 和 SnO_x的单一成分样品相比，Bi-Ti-O 体系复杂得多，也更难以学习，这一点从平均 R_s^2-分数增长缓慢得多可以看出。平均 R_s^2超过 $R_s^2 = 0.8$约需 80 次迭代。另一个值得注意的细节是，部分单独相的 R_s^2 分数突然上升。这些跃升可能与基准测试部分所示的循环采样策略有关。

三维相场可以绘制成三维体积图（图 S8 见补充材料[43]），但从三维图中提取定量信息颇具挑战性。驻留维度对相分数变化的贡献最小，因此，为便于进一步分析，我们将驻留域分成两半，并分别投影掉所有 τ依赖性。由此得到的两个二维相图分别对应短（$300 < \tau < 1000$ μ秒）和长保温时间（$3000 < \tau < 10,\ 000$ μ秒），如图 6(a) 和图 6(b) 所示，其中预期的相激活情况以彩色区域表示。每幅图中的颜色饱和度表示概率密度，反映了相关加工峰值温度和成分下各相出现的可能性。

每张相图的一个显著特征是，与各个相相关联的组成范围非常宽泛

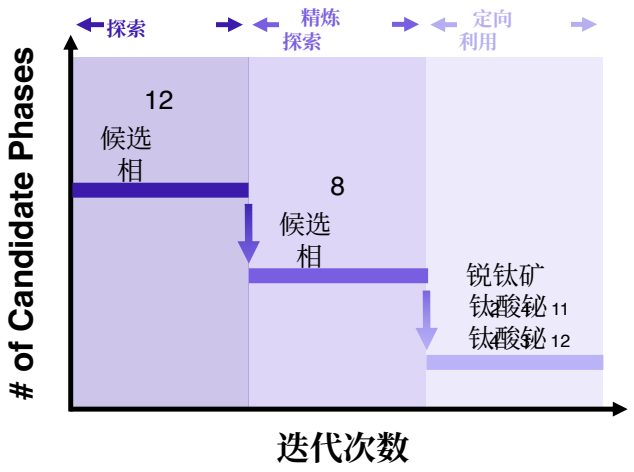


图5. Bi-Ti-O自主实验的主动学习阶段。

每个相都明显不同于平衡状态下观察到的极窄单相区（即线化合物）（图4（b））。只需考虑原子具有足够热能进行扩散的短暂时间即可理解这一点；这既会影响形成的晶体结构，也会抑制偏析成两相结构。

图6（a）所示的短驻留时间实验结果揭示了一个广泛的非晶区域，存在两个极端情况：(i) 对于低温和低铋含量，初始的非晶薄膜无法克服成核和结晶所需的能垒；(ii) 对于高温和高铋含量，薄膜从熔体中快速冷却，从而淬火形成非晶结构。第二个区域的存在与平衡相图（图4（b））的趋势一致，该相图显示，在高温、低铋含量的角落存在液相。

对于Bi含量和温度的中间值（$0.5 < x < 0.7$ 和 $900\ ^\circ\text{C} < T_p < 1100\ ^\circ\text{C}$），还发现薄膜保留了沉积态的非晶结构。对该区域的XRD图谱进行仔细的人工检查证实了这一结论。接近Bi和Ti等摩尔组成的薄膜未能结晶，其原因尚不完全清楚；然而，我们预计有多个因素共同促成了这一非晶区域的形成及其形状。

首先，结晶动力学发挥着重要作用：对于 Bi_2O_3，见第 IIC 1节，在保温时间为 $\tau = 10,\ 000\ \mu s$ 时，结晶起始温度为 $T = 280\ ^\circ\text{C}$；而对于 TiO $T = 480\ ^\circ$，相应的结晶起始温度为 $_2$ C（在单一组成的 TiO_2 薄膜样品上观察到）。因此，沉积态富 Bi_2O_3薄膜的微晶成核活化能低于 TiO_2，并不令人意外。

其次，我们预计，从沉积态非晶状态转变为晶相的驱动力会减小

这是因为向 Bi 和 Ti 浓度相近的区域移动时，成分熵会增加。在靠近 $x = 0.5$ 的组成范围内，混合熵更高，与低熵有序态之间的自由能差也会减小。因此，我们的退火保温时间相对于所需的成核时间尺度而言过短。

正如预期，对于富 Bi 和富 Ti 的组成，单元氧化物 TiO_2 和 Bi_2O_3的多晶型会形成。然而， δ-Bi_2O_3 相仅在纯 Bi_2O_3的狭窄温度范围内存在（另见第 II C1节），却主导了$x > 0.1$的相图。这并不令人意外，因为众所周知，异价离子的取代能够稳定 δ相。[75–79]

值得注意的是，烧绿石相 $Bi_2Ti_2O_7$ 尽管 Bi 含量较低，却在 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 相区的富铋侧以较宽的成分范围（$0.2 < x < 0.4$）存在。显然，在这一成分范围内，薄膜首先结晶形成 Ti 取代的立方相 δ-Bi_2O_3 结构（这一推断基于如下假设：从低于 900 °°C 的峰值温度淬火后观察到的结构是在加热过程中形成的）。对于加热至高于 900 °°C 峰值温度的区域，立方结构转变为烧绿石 $Bi_2Ti_2O_7$，尽管热力学稳定相为 $Bi_4Ti_3O_{12}$，且 $Bi_2Ti_2O_7$ 的稳定成分范围非常窄（见图 4(b)）。我们推测，相较于 Aurivillius 相结构（其自由能较低），转变为亚稳态烧绿石结构在动力学上更有利，因为形成后者需要更多的原子跃迁。

对于富 Ti（$x > 0.6$）的组成，随着峰值温度升高，我们观察到相呈现出复杂的演变过程。在 900 °C $< T_p <$ 1000 °C时，非晶薄膜结晶形成 Bi 取代的锐钛矿 β-TiO_2，亚稳态结构，这种结构通常在低温下出现。在较高温度（1000 °C $< T_p <$ 1100 °C）下，会形成锐钛矿与金红石结构的混合物；而在最高温度（$T_p \geq 1300$°C）下，仅剩下金红石 α-TiO_2。有趣的是，在中间温度下（ 1100 °C $< T_p <$ 1300 °C），β-TiO_2 不再存在，但我们观察到 α-TiO_2 与 $Bi_2Ti_4O_{11}$, 共存。根据图 4(b) 中的平衡相图，预期会出现这一相，但在更低或更高温度下却并未出现。

将较长保温时间的结果与短保温时间的结果进行比较后，不难发现，高温合成相图（见图 6(b)）呈现出更多的相，且晶相区更大。与短驻留时间的情况不同，这里存在两个彼此分离的非晶区：短驻留时间下观察到的中间非晶区由 $0.5 < x < 0.7$ 和 900 °C $< T_p <$ 1100 °C 在图 6(a) 中界定，如今已成为 $Bi_2Ti_2O_7$扩展相区的一部分。这与我们的解释一致：抑制结晶的是动力学因素。较长的保温时间足以让原子克服活化势垒并成核结晶。

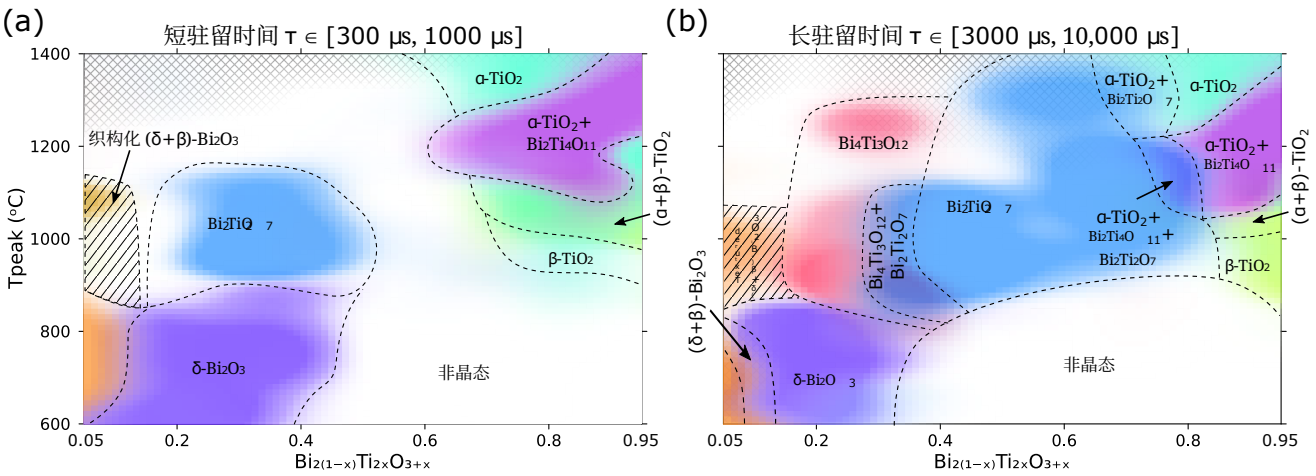


图 6. SARA-H 在经过 120 次迭代的收敛主动学习循环后，实验确定的 Bi-Ti-O 体系加工相图。(a) 展示了短停留时间为 $\tau \in [300\ \mu$s 1000 μs] 时的相激活情况。表示不同相的颜色从 HSV色相轮 中随机选取。各区域的强度与对应的相激活度成正比。非晶区域以未着色区域表示。黑色虚线表示推定的相边界，仅供视觉参考。交叉阴影表示模型不确定性，不确定性越高时越明显。(b) 展示了长停留时间为 $\tau \in [3000\ \mu$s $10,000\ \mu$s] 时的相激活情况。

长保温时间相图最显著的特征是，烧绿石结构 $Bi_2Ti_2O_7$ 完全占据了 $0.4 < x < 0.8$ 内 $T_p > 800$ ℃ 的范围。这出乎意料，因为在平衡相图中，$Bi_2Ti_2O_7$ 表现为线化合物。这些结果表明，在很宽的成分范围内，$Bi_2Ti_2O_7$ 会因活化能垒较低而首先成核，随后才可能转变为热力学上更稳定的相；这一过程所需的时间尺度远长于我们的实验时间尺度。

对于富钛程度最高的成分，我们观察到的变化趋势与较短保温时间下相似，但 β-TiO_2 的稳定性和相纯度范围显著增加。补充材料中的图S7 [43] 展示了被识别为 β-TiO_2 的相对较小相体积在主动学习循环中的演变方式。

我们的样品中存在大面积纯 β-TiO_2 ，这有力地证明了 Bi 作为掺杂剂，可抑制 TiO_2中锐钛矿向金红石的转变。这一发现与 Hanaor等人[49] 的结果高度一致，他们预测 Bi 会发挥抑制剂的作用。据我们所知，本研究首次提供了实验性证据，表明在 TiO_2中掺杂 Bi 可抑制锐钛矿到金红石的转变。

最后，即使对所有退火条件下获得的XRD图谱进行了全面的后分析，无论保温时间较短还是较长，我们也未观察到任何硅铋矿型 $Bi_{12}TiO_{20}$, 的迹象。这一观察结果与图4（b）中的平衡相图以及 Speranskyaya 和 Maier 等人的报道相矛盾。[80,81] 这一发现并不完全出人意料，因为 $Bi_{12}TiO_{20}$ 应形成的组成范围主要由 δ-Bi_2O_3 所占据；如前所述，该相很容易作为主要成核相形成，并且由于其缺陷萤石结构，能够容纳相当数量的Ti杂质。

总体而言，对这一拟二元体系中合成相图的主动学习揭示了多种出乎意料且复杂的相演化行为。观察到的相行为并非遵循简单或单调的趋势，而是反映了合成条件、动力学路径与亚稳相形成之间错综复杂的相互作用。将这一方法推广到更广泛的化学体系，并积累规模更大、更多样化的数据集，将有助于识别反复出现的模式和相关性。最终，这种系统性的数据驱动探索有望促进形成对支配亚稳相合成原理更加统一且具预测性的理解。

III. 结论

通过将实时X射线衍射分析和结构表征与采用 lg-LSA 的机器人材料合成相结合，我们显著增强了 SARA（由人工智能驱动的自主闭环材料发现框架）的能力。借助高效、稳健的概率相位标注算法（通过非负矩阵分解和 CrystalShift 实现），增强版 SARA-H 现在不仅能够以与激光退火和 X射线衍射实验进程相当的时间尺度，对合成所得亚稳相的晶体结构进行分类，还能自主开展定向搜索，以获得高纯度的目标相。SARA-H 的能

力通过对三个材料体系的研究得到了彰显，分别是 Bi_2O_3, SnO_x 和 Bi–Ti–O。对于 Bi–Ti–O，我们的定向搜索显著帮助确定了形成锐钛矿的加工空间。锐钛矿是 TiO_2 的一种多晶型，因具有理想的光催化性能而备受关注，并且可通过 Bi 掺杂实现稳定。

为实现高效学习，我们开发了一种基于logEI采集函数的新型采样策略，在主动学习实验过程中平衡汇总信息探索与利用之间的权衡，并将其称为循环采样。大量基准测试表明，循环采样的表现显著优于基线采样方法（随机采样和不确定性采样）。最重要的是，在人工专家的介入下，可以在实验活动进行期间（即实时）轻松调整其目标函数，引导搜索转向特定相的定向合成。在主动学习设计中谨慎整合人在回路，不仅能加快问题求解，还已被证明对其他人工智能领域至关重要；在这些领域中，人机精心协作能够发挥各自优势，最终优化复杂的发现过程。[38,39]

虽然本研究重点在于优化定向主动学习循环，具体而言是最大化所需相，但目标性能也可以轻松替换。例如，我们可以将最大化无法分类的衍射图样作为目标，以发现新型材料。或者，我们也可以加入更多表征设备进行性能测量，例如，利用光学光谱法评估吸收，以识别适用于太阳能应用的合成材料；利用拉曼光谱揭示X射线衍射未能呈现的结构和化学性质；或利用显微四点探针进行电阻率测量。将这些设备整合到SARA-H的主动学习循环中，可以揭示广泛的加工-结构-性能关系；开发有效的方法是人工智能研究的一个有前景的方向。

这里介绍的分层多智能体系统将实验材料加工与表征，同用于推理和科学发现的基于人工智能的算法相结合，涵盖材料知识的表示、规划、优化与学习。我们的实验方法有利于形成亚稳态材料，广义而言，这类材料可能具有独特且在技术上极具价值的性质。然而，亚稳相的合成路径、稳定性范围以及结构—性质关系仍未得到充分表征，这在很大程度上是因为难以系统地探索其形成所处的广阔且动态的加工空间。通过自主生成和表征实验条件、纳入人在回路中的反馈，并迭代优化这些条件，我们的系统能够生成丰富的高维数据集，捕捉亚稳态的出现与演变。凭借这些能力，SARA-H 成为发现亚稳态材料的强大催化剂，弥合理论潜力与下一代技术快速实现之间的差距。

IV. 方法

A. 薄膜库

组成库沉积在重度p型掺杂（0.01 Ωcm）的硅晶圆上（厚度为500μm）。除非另有说明，所有基底均具有20 nm厚的热生长氧化层。首先使用标准光刻在晶圆上形成金对准标记。随后，使用射频（RF）磁控溅射，将相应材料体系的直径为2英寸的靶材用于在晶圆上沉积薄膜。每种薄膜的气氛和详细溅射条件如下：

Bi-O体系： 在8 mTorr氩气和2 mTorrO_2 气氛中，使用Bi靶进行射频溅射，在200 nm热氧化SiO_2 晶圆上沉积Bi_2O_3 样品。溅射过程中晶圆以20 W的射频功率旋转，从而制备出厚度为170 nm、晶圆范围内厚度变化为 $<$ 10%的薄膜。

Sn-O 体系： 一氧化锡薄膜$_x$ 由金属锡靶在含 6% O_2 的 O_2 和氩气混合气体中溅射制备，溅射时总压力为 5 mTorr，使用 AJA International 沉积系统。样品经旋转制成厚度为 ≈ 100 nm、主要呈非晶态的薄膜。晶圆的一半覆盖了一层厚度为 $\approx$15 nm 的 Al_2O_3 薄膜，该薄膜由 Al_2O_3靶溅射制备，用于减少激光退火过程中薄膜暴露于 O_2 的程度。

Bi-Ti-O体系： （Ti，Bi）O_x 成分梯度薄膜采用直径为 2 英寸的金属靶，在两台 Angstrom[82] 溅射枪中进行溅射，其排列方式为 90° 离轴构型，以尽量减少等离子体中高能氧阴离子对生长中薄膜的轰击。[3] 钛靶（$>$ 99.9% 纯度）以 125 W 射频功率供电，Bi 靶（ $>$ 99.99% 纯度）以 15 W 射频功率供电；硅衬底则以 6 W 射频功率供电，产生 -40 V 的直流偏压，以帮助致密化生长后的薄膜。溅射气氛为 20% O_2, 80% Ar，总流量为 30 标准立方厘米每分钟，压力为 30 mTorr。溅射过程中基底未加热，沉积后的薄膜呈非晶态。阳离子组成范围大致为 $0.1 < \mathrm{Bi}/(\mathrm{Bi}+\mathrm{Ti}) < 0.9$（沉积后详细的成分表征见第IVB 节，并结合补充材料第VIID 3 节中的 X 射线荧光测量[43]）。薄膜沉积 60 分钟，成分梯度范围内的厚度为 200

至 300 nm。与 Ti-O 一样，在此厚度范围内未观察到相形成随厚度而变化。

B. Bi-Ti-O 成分表征

采用配备直径为 2 mm 的 X射线束的 EDAX Orbis Micro- XRF 系统，通过 X 射线荧光（XRF）评估二元组分梯度的组成。利用商用X射线荧光标准样品（Micro- matterTM）校准的灵敏度因子，将 Bi K 和 Ti K 的 X射线荧光峰强度转换为归一化阳离子组成。薄膜的测量组成以彩色散点图的形式呈现在补充材料的图 S6 中。[43] 由于 XRF 数据的密度低于晶圆上 lg-LSA 条带的密度，因此使用先验长度尺度为$\sigma_{x,\ y}\ =\ 2$ mm、采用径向基函数核的平滑高斯过程模型对数据进行插值。

C. 横向梯度激光尖峰退火

横向梯度激光尖峰退火（lg-LSA）基于 Bell 等人提出的设计。[83] 120 W CO_2 激光（$\lambda = 10.6\ \mu$m）通过衰减器，以控制照射到晶圆上的入射功率，并使用放置在晶圆平面的功率计进行校准。激光相对于晶圆法线的入射角为 73°，接近布儒斯特角，以尽可能减小反射功率。由于入射角较小，晶圆上的温度分布呈现双侧洛伦兹强度分布，激光强度在峰值功率两侧的宽度不同。

为将晶圆固定到位并确保热接触一致，使用了多孔铝制真空晶圆托盘。每次退火时，载物台首先加速至与所需保温时间对应的目标速度。达到该速度后，快门打开，对样品进行退火。当退火条带达到预设长度（5 mm）后，快门关闭，载物台减速直至完全停止。

为量化横向温度分布，并为主动学习智能体提供密集的相-温度信息，我们采用热反射法校准 lg-LSA 的温度场。该方法利用硅的反射率与温度之间已知的线性关系，实现精确的热分布映射。按照其他地方所述的方法，[84]以金和硅的已知熔点为参照，校准热反射系数，从而确定绝对温度。随后，对加工空间中参数化温度分布的表面函数进行拟合，并用于重建感兴趣范围内任意实验条件下的温度分布。

D. lg-LSA 的温度校准

为从 lg-LSA 条带中提取密集的温度-相信息，我们对退火过程中产生的完整温度分布进行了精确校准。对于给定的激光功率 P 和扫描速度v，目标是确定条带上每个位置 x 处的峰值退火温度分布 $T_p(v,\ P,\ x)$。我们在条带上的固定下游位置 y 处校准该温度分布，即退火条带上距起点 $y\ =\ 4$ mm 的位置；选择该位置是为了确保处于准平衡激光条件，同时避免快门动作引起的伪影。

通过采用热反射法获得了准确的温度校准。该方法利用硅的光反射率与绝对温度变化之间的线性关系。[85] 通过相机监测激光扫描期间的相对反射率变化，并将其与已知温度下的参考反射率关联，我们得以稳健地、以空间分辨的方式测量每种退火条件下的峰值热响应。

通过在广泛的激光功率和扫描速度范围内重复测量反射率，构建了全面的校准数据集，随后用于拟合参数化温度模型。我们没有将峰值退火温度分布$T_p(v,\ P,\ x)$建模为单一函数，而是构建了经验函数关系，用以描述条带中心的峰值温度 ($T_c(v,\ P)$) 以及温度分布沿 x 方向的横向范围；该分布采用双侧洛伦兹曲线建模，其右侧和左侧的宽度分别为 $R(v,\ P)$ 和 $L(v,\ P)$。为将反射率测量得到的相对温度转换为绝对温标，模型使用通过实验确定的硅和金的熔化条件进行校准，这两种材料的熔点均已得到充分确立。校准完成后，将中心峰值温度和宽度分布从扫描速度 v 转换为保温时间 $\tau = \frac{\text{半高全宽}}{v}$；其中，FWHM 表示沿扫描方向的激光功率分布全宽半高 y。组合超曲面 $T_c(\tau,\ P)$、$R(\tau,\ P)$、$L(\tau,\ P)$ 可用于预测激光功率和保温时间对应的完整温度分布，在条带中心附近的精度约为 ± 25 °C。热反射建模、拟合流程和校准策略的详细说明见其他文献。[84]

E. 高通量广角X射线衍射

lg-LSA退火条带名义宽度为 $\approx$ 1.5 毫米，因此会产生 $\approx$ 1 –5 °C/μ米的温度梯度，具体取决于激光退火条件。为以足够的空间

分辨率并以高通量方式对温度分布进行采样，我们在康奈尔高能同步辐射源（CHESS）的ID3B光束线使用了广角X射线散射，[86] 采用复合反射透镜将9.7 keV的X射线束聚焦至光斑尺寸为 $20\times60\ \mu$米，并以 3° 入射角照射薄膜样品。衍射X射线信号由Dectris Eiger 1M探测器采集。

为采集退火条带上的空间分辨X射线衍射数据，探测器以50 ms的间隔连续采集二维X射线衍射数据，同时 lg-LSA 精密载物台相对于 X 射线束位置水平步进。步进速度设定为达到 10 μm的空间分辨率，对应的温度分辨率优于 $\Delta T \approx 50$ ℃。每条退火条带共采集151张二维X射线衍射图像，覆盖距离为1.5 mm。利用 CHESS 的高性能计算设施，采用开源方位角积分软件包 pyFAI[87] ，将151张二维X射线衍射图像并行实时积分为一维XRD图谱。由于X射线束的入射角较小，未补偿的微小变化可能导致散射矢量产生较大误差，因此必须仔细表征散射几何。图1第二个面板下方显示了扫描所得XRD图谱的代表性热图。1。

F. 自动X射线衍射分析与相标注

在处理所采集的退火条带积分XRD图谱的第一步中，采用非负矩阵分解（NMF）降低数据的维度，从而减少后续对计算资源的需求。NMF可通过求解以下近似问题来实现

$$\begin{aligned} &\mathbf{X} \approx \mathbf{W}\mathbf{H} \\ &\text{s.t.}\mathbf{W} \geq 0, \mathbf{H} \geq 0 \end{aligned} \tag{1}$$

其中 $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{n\times m}$ 是数据矩阵，每一列代表一个X射线衍射图谱，且不等式逐元素适用。因此，$\mathbf{W} \in \mathbb{R}^{n\times k}$ 是一个矩阵，其列可解释为典型的非负X射线衍射图谱；这些图谱按照 $\mathbf{H} \in \mathbb{R}^{k\times m}$中的非负系数，以不同比例相加。根据矩阵的功能，我们将 $\mathbf{W}$ 称为基矩阵，将 $\mathbf{H}$ 称为激活矩阵。整数 k 是用户定义的参数，代表数据矩阵的秩。在本研究的实现中，我们采用了基于极射线求解算法的非负矩阵分解。[53] 值得注意的是，该算法旨在从 $\mathbf{X}$中选取具有代表性的列，以构建使式（1）最小化的基集合，而非分离混合物中的各相。我们在下文采用其他方法解决这一分离问题。该选择过程可避免形成非物理的基X射线衍射图谱。在主动学习实验中，我们使用了 $k = 4$ 并将X射线衍射数据第一列中激活度最高的基归因于沉积态薄膜的信号，并在后续数据处理中将其剔除。

为降低计算成本并避免对非晶体信号进行标注，我们使用核岭回归（径向基函数核）对每个基进行平滑背景模型拟合。拟合误差低于阈值的基被归类为非晶态并予以丢弃。该阈值采用保守设置，以确保晶体信号不会被无意中移除。

接下来，采用快速概率多相标注算法 CrystalShift，对相进行标注，并估计与 $\mathbf{W}$ 中每个基向量相关的相分数。[42] CrystalShift 有效地整合了最佳优先树搜索、快速晶格精修和贝叶斯模型比较，为潜在的相组合指派提供概率估计。

此处我们简要介绍该算法的总体概念和流程，更多细节请参阅原始论文。CrystalShift 使用最佳优先树搜索方案探索各相的组合空间。在树中，每个节点代表一种可能的相组合。在树的每一层，CrystalShift 都会对该层的所有节点执行伪精修过程。对于每个分解后的X射线衍射图谱基向量 $\mathbf{W}_i$，伪精修算法会通过调整给定候选相集合的晶系保持参数 $\boldsymbol{\theta}$，尽量减小该相组合的模拟衍射图谱与给定图谱之间的差异

$$\boldsymbol{\theta}^* = \arg\min_{\boldsymbol{\theta}} ||f(\boldsymbol{\theta}) - \mathbf{W}_i||_2^2 \tag{2}$$

其中，f 是根据参数 $\boldsymbol{\theta}$计算X射线衍射图谱的函数。随后，扩展残差最低的 k_{exp}个节点，也就是在下一层为这些节点添加一个原本不在其中的相。本研究采用了 $k_{\text{exp}} = 3$ 。从第 0 层的空根节点开始，CrystalShift 会重复执行精修与扩展循环，直至达到所需层级；该层级由用户指定的允许共存相最大数量决定。

树搜索完成后，通过对模型参数进行边缘化，计算每个节点的似然。$\boldsymbol{\theta}$ 由于这一过程在数学上难以处理，因此使用拉普拉斯近似进行边缘化。根据公式（2），一组候选相 M_i 的对数似然可写为

$$\log p(\mathbf{t}|M_i, \boldsymbol{\theta}_i^*) = -L_i. \tag{3}$$

其中，$L_i = ||f(\boldsymbol{\theta}_i^*) - \mathbf{W}_i||_2^2$ 是公式（2）的残差。使用拉普拉斯近似对 $\boldsymbol{\theta}$ 进行边缘化可得

$$\log p(\mathbf{t}|M_i) \approx -L_i - \frac{\log|H_{\boldsymbol{\theta}_i^*}(L_i)|}{2} + d_i\frac{\log(2\pi)}{2} \tag{4}$$

其中，$H_{\boldsymbol{\theta}_i^*}(L_i)$ 是最优点处损失函数相对于变量的海森矩阵，d_i 是维度。

为确保概率标注得到良好校准，采用了温度缩放，[88] 其原理是将得到的对数似然乘以一个温度参数 β。通过在包含 10,000 个合成XRD图谱的校准数据集上进行数千次标注来确定温度参数；该数据集涵盖的q范围与我们的实验大致相同。XRD校准数据集使用每次主动学习试验中采用的候选相生成，每个图谱最多包含两个相，并具有对称性允许的晶格应变 $\epsilon \in [-0.05, 0.05]$、相分数 $p_i \in [0.25, 0.75]$以及随机峰宽因子 $\sigma \in [0.1, 0.3]$。选择能使校准曲线与可靠性图中的理想对角线之间的平均绝对误差最小化的温度参数。[89]

最后，缩放后的对数似然经过 softmax 函数处理，从而根据实验XRD图谱生成所有可能相组合的概率分布。每组候选相 M_i 的后验概率为

$$p(M_i|\mathbf{t}) = \frac{\exp\left(\beta \log p(\mathbf{t}|M_i)\right) p(M_i)}{\sum_{j=1}^{N} \exp\left(\beta \log p(\mathbf{t}|M_j)\right) p(M_i)}, \quad (5)$$

其中，相组合的先验概率通常是均匀的，即 $p(M_i) = 1/N$。

为增强 SARA-H 对实验不确定性和相标注错误的鲁棒性，我们提供结合 CrystalShift 生成的概率估计计算得出的期望相激活，而不是直接向主动学习智能体报告最可能的相分数。我们对每个基中排名靠前的候选项进行组合求和，以综合结果。在此，我们仅考虑 3 个基中各自排名前 5 的候选项，并为该条带生成 125 个可能的相模型。该模型生成的最终相概率，是各相模型 M_i 的所有概率估计的乘积；随后重新归一化，使 125 个模型的概率之和为 1。

最后，我们通过以下方式计算所有相的预期相激活

$$\mathbb{E}[a_j^{(i)}] = \sum_{k=1}^{K} H_{kj} \mathbf{p}^T \mathbf{a}^{(i)} \quad (6)$$

其中，$a_j^{(i)}$ 表示相 i 在位置索引 j处的 H_{kl} 激活矩阵元素，位于第k行、第 l列；$\mathbf{p}$ 是 125 个模型的概率向量，而$\mathbf{a}^{(i)}$ 是从 125 个模型中收集的相 i 激活度向量。随后，利用第节介绍的温度分布，将位置索引 j处的相 $\mathbb{E}[a_j^{(i)}]$的预期激活度映射为温度 i 下相 T的预期激活度。 $\mathbb{E}[a_j^{(T)}]$ 利用带有平方指数核的高斯过程（GP）对激活度进行平滑。为避免XRD图谱边缘处（即温度分布尾部）可能出现的次级效应，并确保温度梯度不会过于陡峭，从而保证热分辨率足够高，我们在峰值温度与低于峰值温度 200 ℃之间等间距采样了16个点。

G. 定向相图映射的主动学习

1. *Gaussian Process Models*

主动学习的目标是根据当前可用的预期相激活分布进行推理，从而提出能使相图获得最大期望改进的下一个实验条件。我们采用了基于贝叶斯优化的主动学习方案，其中包含一个代理模型和一个用于实验决策的采集函数。在我们的循环主动学习设置中，选择高斯过程（GP）回归模型作为代理模型，因为它能够可靠地估计不确定性，并可通过构建核函数纳入先验领域知识。

高斯过程是定义在函数上的分布，其行为完全由均值 $\mu(\cdot)$和协方差函数 $K(\cdot, \cdot)$决定，后者通常称为核函数。给定当前可用的矩阵形式输入数据$\mathbf{X}$，高斯过程可表示为[90]

$$f_{\mathcal{GP}}(\mathbf{X}) \sim \mathcal{N}(\mu(\mathbf{X}), K(\mathbf{X}, \mathbf{X})) \quad (7)$$

其中，$K(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$是协方差矩阵，其第（$i$个，$j$个）元素等于 $K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)$。对新点$\mathbf{x}^*$进行高斯过程推断时，通过对高斯过程先验的联合分布进行条件化，可得到高斯过程后验分布。此过程会产生另一个多元高斯分布 f_p,

$$f_p = p(f|\mathbf{X}, \mathbf{x}^*, \mathbf{y}, f_{\mathcal{GP}}) = \mathcal{N}(\mu_p(\mathbf{x}^*), \Sigma_p(\mathbf{x}^*, \mathbf{x}^{*'})) \quad (8)$$

$$\mu_p(\mathbf{x}^*) = K(\mathbf{x}^*, \mathbf{x}) K(\mathbf{X}, \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{y} - \mu(\mathbf{X})) \quad (9)$$

$$\Sigma_p(\mathbf{x}^*, \mathbf{x}^{*'}) = K(\mathbf{x}^*, \mathbf{x}^{*'}) - K(\mathbf{x}^*, \mathbf{X}) K(\mathbf{X}, \mathbf{X})^{-1} K(\mathbf{X}, \mathbf{x}^*) \quad (10)$$

本研究所采用的核函数为 Mat´ern-5/2 核，其长度尺度分别为 $\sigma_{T_p} = 50$、$\sigma_{\tau_{\log}} = 0.3$ 和 $\sigma_c = 0.15$，对应峰值温度 T_p、保温时间 τ 的常用对数，以及（如适用）成分轴 c。原则上，可以通过最大化边际似然来优化 Mat´ern 核的长度尺度。[90] 然而，我们所选用的上述长度尺度，是基于使用一系列固定值进行的基准测试，并据此选择出核函数表现最佳的组合。[51]

2. *Uncertainties*

在设计依赖实验含噪数据的嵌套学习策略时，考虑所有不确定性来源至关重要。正如我们在先前的工作中所述，[51]

我们既考虑了测量误差（即 XRD 表征的模型输出），也考虑了温度分布中的内在不确定性。我们遵循 McHutchon 和 Rasmussen 的方法，通过对输入不确定性进行传播，采用标准后验均值的线性近似，对存在输入噪声时的后验推断进行了近似。[91] 在该模型中，给定常规后验均值 $\mu_p(x)$，可通过更新来计算其经输入噪声校正后的版本

$$K \leftarrow K + \mathrm{diag}(\sigma_x(\mathbf{X}) \odot \partial_x \mu_p(\mathbf{X}))^2 \tag{11}$$

由于相激活是位置的函数，因此我们需要利用温度分布 $T_{T_c,\tau}$，将相 k 的条带特定激活函数 $a_{k,T_c,\tau}(x)$ 转换到温度域，得到 $a_{k,T_c,\tau}(T)$。鉴于位置 x 存在实验不确定性，进而 T 也存在不确定性，因此必须量化这些输入误差产生的不确定性，并将其传播至相激活模型。

激光的温度分布 $T_{T_p,\tau}(x)$ 所导致的内在实验不确定性，表现为其随位置变化时围绕真实值的方差

$$\sigma_T^2(x) = \sigma_{T_c}^2 \left(\frac{T_c}{1400}\right)^2 + \sigma_x^2 \left(\frac{\partial T_{T_c,\tau}(x)}{\partial x}\right)^2 \tag{12}$$

其中，σ_{T_c} 表示峰值温度的标准误差，σ_x 表示位置的标准误差。第一项量化峰值温度处的误差，该误差在高温（1400℃）下最大，并随 T线性减小，这是由于热反射测量中转换因子 κ 存在不确定性。第二项量化温度分布中的不确定性，这主要源于空间分辨率有限。不确定性项的形式是通过标准误差传播技术推导得出的。[92]我们根据温度分布拟合、X射线强度分布卷积以及步长过程中的均方误差，估算 $\sigma_{T_c} = 25$℃ 和 $\sigma_x = 50\mu$m。随后，我们使用式（12）中的不确定性，结合式（11）更新相激活的不确定性。

3. *Acquisition Function*

我们选用了一种近期开发的期望改进（EI）变体 LogEI，作为核心采集函数。[54] 研究表明，LogEI 优于传统 EI，因为它通过提供一种数值上更稳健的采集函数计算方法，解决了梯度趋近于零所引发的问题。这种方法已成功应用于可持续混凝土的优化，[93] 这是一种混合物组成优化问题。

简要总结：给定高斯过程后验均值 μ和方差 σ，以及当前最大的相激活度 y^*，在实验条件向量 $\mathbf{x}$ 上计算得到的 logEI采集函数为

$$\mathrm{LogEI}_{y^*}(\mathbf{x}, y^*) = \log\left(h\left[\frac{\mu(\mathbf{x}) - y^*}{\sigma(\mathbf{x})}\right]\right) + \log\left(\sigma(\mathbf{x})\right) \tag{13}$$

其中，$h(x) = \phi(x) + \sigma(x)\Phi(x)$ 和 $\phi(x)$ $\Phi(x)$ 分别是正态分布的概率密度函数和累积分布函数。然而，如果直接进行朴素实现，第一项仍可能遇到数值下溢问题。为解决此问题，函数复合 $\log \circ h$ 可以通过以下方式以数值稳定的方式计算：

$$\log \circ h(z) = \begin{cases} \log(\phi(z) + \sigma(z)\Phi(z)) & z > -1 \\ -z^2/2 - \log 2\pi/2 + \texttt{log1mexp}(\texttt{logerfcx}(z/\sqrt{2})|z| + \log(2\pi)/2)) & z <= -1 \end{cases} \tag{14}$$

其中，log1mexp 和 logerfcx 分别是 $\log(1 - \exp(z))$ 和 $\log(\exp(z^2)\mathrm{erfc}(z))$ 的数值稳定实现。采用此实现后，我们可以准确计算 $\log \circ h(z)$，其中 $z \in [10^{-100}, 10^{100}]$。我们使用 BFGS算法[94,95] 优化 LogEI，以找到最优的 $\mathbf{x}$。找到的最佳 $\mathbf{x}$随后确定了下一次 lg-LSA 实验的组成和加工条件。

H. 不同采样方法的合成测试

1. *Synthetic Model*

我们使用一种基于实验获得并经人工标注的 Bi-Ti-O 相数据的合成数据模型，对各种采样策略进行了基准测试，力求尽可能准确地复现真实的性能条件。为构建基准测试系统，我们纳入了八种不同的相，并根据数据为每种相建立了一个采用 Mat´ern 5/2 核的高斯过程（GP）。每种相覆盖不同的区域，且中心各不相同，代表参数空间中相激活度最大的条件；参数空间由温度 T、

保温时间 τ 的常用对数以及一个成分维度 c定义。为加快测试进程，我们首先在固定的条件网格上评估所有高斯过程，并在测试期间利用条件网格上最近的三个点进行线性插值。

我们在基准测试中纳入了四种不同的采样方法：

•随机采样：在主动学习过程的每次迭代中，实验条件均以随机方式生成。

•不确定性采样：在主动学习过程的每次迭代中，选择模型对所有候选相的平均不确定性最大的实验条件。

• 目标采样：将采样实验条件下存在的相所对应的单个模拟图谱作为 CrystalShift 的输入。随后，将某一相的预期活化度作为每次主动学习迭代中需要最大化的目标。

• 循环采样：将采样实验条件下存在的相所对应的单个模拟图谱作为 CrystalShift 的输入。在主动学习过程的每次迭代中，我们依次遍历候选池中不同相的预期活化度，并将其作为主动学习的目标。也就是说，假设存在三个候选相 α、 β和 γ，循环采样策略将在主动学习迭代 0{style id='6'>、</style}β{style id='9'>、</style}γ{style id='12'>、</style}α{style id='15'>、</style}β{style id='18'>..... </style}中分别优化相α{style id='6'>、</style}β{style id='9'>、</style}γ{style id='12'>、</style}α{style id='15'>、</style}β{style id='18'>.....</style}的预期活化度。

除了上述仅考虑退火中心峰值温度 T_c 相关数据的采样策略外，我们还引入了一种扩展方法，称为“条带采样”：在探测条件（T_c， τ， c）时，模型会利用从 T_c 到 $T_c - 200$ °C 的结果；采集函数则对同一温度范围内的期望改进求和，以利用温度梯度改进决策。该条带扩展方法用于增强上述每一种主动学习方法。

在基准测试中，我们将十二个相纳入候选池。这些候选相与第 IIC 2 节所述真实实验中使用的相完全相同（也列于补充材料[43]中）。主动学习模型的贝叶斯优化设置与第 IVG1节报告的设置相同，采用 Mat´ern-5/2 核，其长度尺度为 $\sigma_{T_c} = 50$，$\sigma_{\tau_{\log}} = 0.3$和 $\sigma_c = 0.15$，分别对应峰值温度 T_c、保温时间的常用对数 τ和成分轴 c。每种方法均重复 500 次，以获得具有统计意义的平均值。由于运行时间较长，条带采样变体重复了 100 次。

2. *Performance Metrics*

我们使用多种性能指标评估主动学习策略的有效性。本节将正式定义这些指标，以便为基准测试结果提供清晰的依据。首先，每个相的遗憾值 r_k k 定义为 $r_k = |a_k(\hat{\mathbf{x}}) - a_k(\mathbf{x}^*)|$，其中 a_k表示回归模型，并将 $\{\mathbf{c}\ \tau, T\}$ 空间中的参数映射为其预测的活化度$a_k(\mathbf{x})$。该指标表示主动学习模型得到的最大相活化度$a_k(\mathbf{x}^*)$与真实最大相活化度 $a_k(\hat{\mathbf{x}})$之间的相对差异。

接下来，我们介绍遗憾值的分位距（IQR），其定义为统计集成中遗憾值分布的 75^{th}与 25^{th} 百分位数之差。

相k 在迭代 i 时的增强因子（EF）定义为

$$\mathrm{EF}_{\mathrm{i}}^{k} = \frac{a_{\mathrm{AL},k}(\mathbf{x}^*_{1:i})}{a_{\mathrm{random},k}(\mathbf{x}^*_{1:i})} \tag{15}$$

其中，$a_{\mathrm{AL},\ k}(\mathbf{x}^*_{1:i})$ 是相 k 在第 i 次迭代之前观测到的最大相激活度。增强因子曲线展示了主动学习运行与随机采样运行在各载物台的目标值之比，表明主动学习技术在目标值方面带来的提升幅度。

加速因子（AF）的定义为

$$\mathrm{AF}^{k}(a) = \frac{\mathrm{i}_{\mathrm{random},k}(a)}{\mathrm{i}_{\mathrm{AL},k}(a)} \tag{16}$$

其中，$\mathrm{i}_{\mathrm{s},k}(m)$由 $\operatorname{argmin}_i a_{\mathrm{s},k}(\mathbf{x}^*_{1:i}) \geq m$ 给出，表示采用采样策略 s 时的相 k 。换句话说，AF 衡量的是 AL 策略相对于随机采样，在达到相同目标值时所获得的加速效果。

相 R^2_k 的决定系数是在完整模型上评估的，其中包括所有 n 已获取的数据点 i，其定义为

$$R^2_k = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(a_k(\mathbf{x_i}) - y_i^k)^2}{\sum_{i=1}^{n}(\mu(\mathbf{y}^k) - y_i^k)^2} \tag{17}$$

其中，y_i^k表示坐标 $\mathbf{x_i}$处相 k 的真实激活值，而 $\mu(\mathbf{y}^k)$ 表示数据 $\mathbf{y}^k$的均值。此外，平均决定系数 $R^2 = \bar{R}^2_k$ 是对所有相的 R^2_k 取平均所得 k。然而，由于我们处理的是异方差数据，因此我们通过对每个数据点 i处的标准差 σ_i 加权，对 R^2_k 进行了推广；这一概念基于异方差正态误差的对数似然。这种方法得出

$$R^2_{S_k} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(a_k(\mathbf{x_i}) - y_i^k)^2/\sigma_i^2}{\sum_{i=1}^{n}(\mu(\mathbf{y}^k) - y_i^k)^2/\sigma_i^2} \tag{18}$$

及其对应的平均决定系数$R_S^2 = \bar{R}_{S_k}^2$，即对所有相 k取平均所得。

V. 致谢

作者感谢美国空军科学研究办公室通过项目 FA9550-18-1-0136 提供支持。本研究还得到美国空军科学研究办公室（AFOSR）、国防大学研究仪器计划（DURIP）项目 FA9550-23-1-0569 以及 Schmidt Sciences AI2050高级研究员奖学金的支持。本研究基于在 CHESS 材料解决方案网络（MSN-C）开展的研究，该网络由美国空军研究实验室通过项目 FA8650-19-2-5220 提供支持，并由美国国家科学基金会通过项目 CCF-1522054 提供支持。本研究部分工作在康奈尔纳米尺度设施完成。该设施是国家纳米技术协同基础设施（NNCI）的成员，并由美国国家科学基金会（资助编号 NNCI-2025233）提供支持。本研究在康奈尔大学高级计算中心的支持下开展。作者还感谢 CHESS 工作人员提供的技术协助。

VI. 作者贡献

MCC 和 MA 主导了稿件的撰写。MCC、MA 和 SA 开发并实施了用于执行 SARA-H 的算法。DRS、RBvD 和 KRG 制备了薄膜样品。LZ 和 JMG 对薄膜进行了成分表征。LMS 和 ARW 为 X射线衍射测量提供了方法和技术支持。RBvD、CPG、MOT 和 JMG 负责监督研究工作。MCC 和 MA 对本工作贡献相同。所有作者均提出了批评性意见，并协助完善研究、分析和稿件。

[1] C. A. Mirkin、E. H. Sargent 和 D. P. Schrag, *Energy transition needs new materials* **384**, 713 2024 ，《科学》（）。[2] T. M. I. Mahlia、T. J. Saktisahdan、A. Jannifar、M. H. Hasan 和 H. S. C. Matseelar, *A review of available methods and development on energy storage; technology update* **33**, 532 2014 ，《可再生与可持续能源评论》（）。[3] R. B. v. Dover 和 L. F. Schneemeyer, *Computational exploration of inorganic materials* ，《大分子快速通信》25，150（2004年）。[4] J. R. Hattrick-Simpers、J. M. Gregoire 和 A. G. Kusnetsov, *Perspective: Composition-structure-property mapping in high-throughput experiments: Turning data into knowledge* **4**, 053211 2016 ，《APL Materials》（）。[5] S. Kirklin、J. E. Saal、B. Meredig、A. Thompson、J. W. Doak、M. Aykol、S. Rühl 和 C. Wolverton, *The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies* ，《npj 计算材料》1，1（2015年）。[6] A. Jain、S. P. Ong、G. Hautier、W. Chen、W. D. Richards、S. Dacek、S. Cholia、D. Gunter、D. Skinner、G. Ceder 和 K. A. Persson, *Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*, 《APL Materials》1，011002（2013年）。[7] K. Kim、L. Ward、J. He、A. Krishna、A. Agrawal 和 C. Wolverton, *Machine-learning-accelerated high-throughput materials screening: Discovery of novel quaternary Heusler compounds* ，《物理评论：材料》2，123801 2018（）。[8] J. Shen、S. D. Griesemer、A. Gopakumar、B. Baldas-sarri、J. E. Saal、M. Aykol、V. I. Hegde 和 C. Wolver-ton, *Reflections on one million compounds in the open quantum materials database (OQMD)* ，《物理材料学杂志》5，031001（2022年）。[9] A. R. Oganov, *Modern Methods of Crystal Structure Prediction* 1 ，第版（Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA，2010年）。[10] C. J. Pickard 和 R. J. Needs, *Ab initio random structure searching* **23**, 053201 ，《物理学杂志：凝聚态物质》（2011年）。[11] M. Amsler 和 S. Goedecker, *Crystal structure prediction using the minima hopping method* ，《化学物理杂志》133，224104（2010年）。[12] D. Zagorac、H. M¨uller、S. Ruehl、J. Zagorac 和 S. Rehme, *Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features* **52**, 918 2019 ，《应用晶体学杂志》（）。[13] C. W. Andersen、R. Armiento、E. Blokhin、G. J. Conduit、S. Dwaraknath、M. L. Evans、A. Fekete、A. Gopakumar、S. Gra˘zulis、A. Merkys、F. Mohamed、C. Oses、G. Pizzi、G.-M. Rignanese、M. Scheidgen、L. Talirz、C. Toher、D. Winston、R. Aversa、K. Choud- hary、P. Colinet、S. Curtarolo、D. Di Stefano、C. Draxl、S. Er、M. Esters、M. Fornari、M. Giantomassi、M. Gov- oni、G. Hautier、V. Hegde、M. K. Horton、P. Huck、G. Huhs、J. Hummelshøj、A. Kariryaa、B. Kozin- sky、S. Kumbhar、M. Liu、N. Marzari、A. J. Morris、A. A. Mostofi、K. A. Persson、G. Petretto、T. Purcell、F. Ricci、F. Rose、M. Scheffler、D. Speckhard、M. Uhrin、A. Vaitkus、P. Villars、D. Waroquiers、C. Wolverton、M. Wu 和 X. Yang, *OPTIMADE an API for exchanging materials data* **8**, 217 2021 ，《科学数据》（）。[14] A. W. Senior、R. Evans、J. Jumper、J. Kirkpatrick、L. Sifre、T. Green、C. Qin、A. ˇZ´ıdek、A. W. Nelson、A. Bridgland、*et al. Improved protein structure prediction using potentials from deep learning* **577**, , 《自然》706 2020（）。[15] A. Merchant、S. Batzner、S. S. Schoenholz、M. Aykol、G. Cheon 和 E. D. Cubuk, *Scaling deep learning for materials discovery* **624**, 80 2023 ，《自然》（）。[16] K. Choudhary、B. DeCost、C. Chen、A. Jain、F. Tavazza、R. Cohn、C. W. Park、A. Choudhary、A. Agrawal、S. J. Billinge, *et al. Recent advances and applications of deep*

learning methods in materials science, 《npj计算材料》8，59（2022年）。[17] S. Takeda、A. Kishimoto、L. Hamada、D. Nakano 和 J. R. Smith, *Foundation model for material science*, 载于 *Proceedings of the Thirty-Seventh AAAI Conference on Artificial Intelligence and Thirty-Fifth Conference on Innovative Applications of Artificial Intelligence and Thirteenth Symposium on Educational Advances in Artificial Intelligence*, AAAI'23/IAAI'23/EAAI'23，第37卷（AAAI出版社，2023年），第15376–15383页。[18] I. Batatia、P. Benner、Y. Chiang、A. M. Elena、D. P. Kov´acs、J. Riebesell、X. R. Advincula、M. Asta、M. Avaylon、W. J. Baldwin、F. Berger、N. Bernstein、A. Bhowmik、F. Bigi、S. M. Blau、V. C˘arare、M. Ce- riotti、S. Chong、J. P. Darby、S. De、F. Della Pia、V. L. Deringer、R. Elijo˘sius、Z. El-Machachi、E. Fako、F. Falcioni、A. C. Ferrari、J. L. A. Gardner、M. J. Gawkowski、A. Genreith-Schriever、J. George、R. E. A. Goodall、J. Grandel、C. P. Grey、P. Grigorev、S. Han、W. Handley、H. H. Heenen、K. Hermansson、C. H. Ho、S. Hofmann、C. Holm、J. Jaafar、K. S. Jakob、H. Jung、V. Kapil、A. D. Kaplan、N. Karimitari、J. R. Kermode、P. Kourtis、N. Kroupa、J. Kullgren、M. C. Kuner、D. Kuryla、G. Liepuoniute、C. Lin、J. T. Margraf、I.- B. Magd˘au、A. Michaelides、J. H. Moore、A. A. Naik、S. P. Niblett、S. W. Norwood、N. O'Neill、C. Ortner、K. A. Persson、K. Reuter、A. S. Rosen、L. A. M. Ros- set、L. L. Schaaf、C. Schran、B. X. Shi、E. Sivonxay、T. K. Stenczel、C. Sutton、V. Svahn、T. D. Swinburne、J. Tilly、C. van der Oord、S. Vargas、E. Varga-Umbrich、T. Vegge、M. Vondr´ak、Y. Wang、W. C. Witt、T. Wolf、F. Zills 和 G. Cs´anyi, *A foundation model for atomistic materials chemistry* **163**, 184110（《化学物理杂志》（2025年）。[19] B. Settles, *Active learning literature survey*, 《计算机科学技术报告》1648（威斯康星大学麦迪逊分校计算机科学系，2009年）。[20] A. G. Kusne、H. Yu、C. Wu、H. Zhang、J. Hattrick- Simpers、B. DeCost、S. Sarker、C. Oses、C. Toher、S. Curtarolo、A. V. Davydov、R. Agarwal、L. A. Ben- dersky、M. Li、A. Mehta 和 I. Takeuchi, *On-the-fly closed-loop materials discovery via Bayesian active learning* **11**, 5966 2020 , 《自然通讯》（）。[21] D. Xue、P. V. Balachandran、J. Hogden、J. Theiler、D. Xue 和 T. Lookman, *Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design* , 《自然通讯》7，11241（2016年）。[22] P. Nikolaev、D. Hooper、N. Perea-L´opez、M. Terrones 和 B. Maruyama, *Discovery of wall-selective carbon nanotube growth conditions via automated experimentation* **8**, 10214 2014 , 《ACS纳米》（）。[23] P. Nikolaev、D. Hooper、F. Webber、R. Rao、K. Decker、M. Krein、J. Poleski、R. Barto 和 B. Maruyama, *Autonomy in materials research: a case study in carbon nanotube growth* **2**, 1 2016 , 《npj计算材料》（）。[24] J. Li、S. G. Ballmer、E. P. Gillis、S. Fujii、M. J. Schmidt、A. M. E. Palazzolo、J. W. Lehmann、G. F. Morehouse 和 M. D. Burke, *Synthesis of many different types of organic small molecules using one automated process*, 《科学》347，1221（2015年）。[25] P. J. Kitson、G. Marie、J.-P. Francoia、S. S. Zalesskiy、R. C. Sigerson、J. S. Mathieson 和 L. Cronin, *Digitization of multistep organic synthesis in reactionware for on-demand pharmaceuticals*, 《科学》359，314（2018）。[26] M. Christensen、L. P. E. Yunker、F. Adedeji、F. H¨ase、L. M. Roch、T. Gensch、G. dos Passos Gomes、T. Ze- pel、M. S. Sigman、A. Aspuru-Guzik 和 J. E. Hein, *Data-science driven autonomous process optimization*, 《Commun. Chem.》4，1（2021）。[27] J. S. Manzano、W. Hou、S. S. Zalesskiy、P. Frei、H. Wang、P. J. Kitson 和 L. Cronin, *An autonomous portable platform for universal chemical synthesis* , 《Nat. Chem.》14，1311（2022）。[28] F. Strieth-Kalthoff、H. Hao、V. Rathore、J. Derasp、T. Gaudin、N. H. Angello、M. Seifrid、E. Trushina、M. Guy、J. Liu、X. Tang、M. Mamada、W. Wang、T. Tsagaantsooj、C. Lavigne、R. Pollice、T. C. Wu、K. Hotta、L. Bodo、S. Li、M. Haddadnia、A. Wo- los、R. Roszak、C.-T. Ser、C. Bozal-Ginesta、R. J. Hickman、J. Vestfrid、A. Aguilar-Gr´anda、E. L. Kli- mareva、R. C. Sigerson、W. Hou、D. Gahler、S. Lach、A. Warzybok、O. Borodin、S. Rohrbach、B. Sanchez- Lengeling、C. Adachi、B. A. Grzybowski、L. Cronin、J. E. Hein、M. D. Burke 和 A. Aspuru-Guzik, 《有机激光发射体的去中心化、异步闭环发现》（2023）。[29] N. J. Szymanski、B. Rendy、Y. Fei、R. E. Kumar、T. He、D. Milsted、M. J. McDermott、M. Gallant、E. D. Cubuk、A. Merchant、H. Kim、A. Jain、C. J. Bartel、K. Persson、Y. Zeng 和 G. Ceder, *An autonomous laboratory for the accelerated synthesis of novel materials* **624**, , 《自然》86 2023 （）。[30] A. Wang、A. Aspuru-Guzik 和 G. Ozin, *Challenges and opportunities for AI in synthetic solid-state inorganic chemistry* **7**, 5 2024 , Matter（）。[31] J. Leeman、Y. Liu、J. Stiles、S. B. Lee、P. Bhatt、L. M. Schoop 和 R. G. Palgrave, *Challenges in high-throughput inorganic materials prediction and autonomous synthesis* **3**, 011002 2024 , 《PRX能源》（）。[32] D. P. Tabor、L. M. Roch、S. K. Saikin、C. Kreis- beck、D. Sheberla、J. H. Montoya、S. Dwaraknath、M. Aykol、C. Ortiz、H. Tribukait、C. Amador-Bedolla、C. J. Brabec、B. Maruyama、K. A. Persson 和 A. Aspuru-Guzik, *Accelerating the discovery of materials for clean energy in the era of smart automation*, 《Nat. Rev. Mater.》3，5（2018）。[33] C. Suh、C. Fare、J. A. Warren 和 E. O. Pyzer-Knapp, *Exploiting the materials genome: how machine learning is fueling the next generation of materials discovery* , 《Annu. Rev. Mater. Res.》50，1（2020）。[34] E. O. Pyzer-Knapp、J. W. Pitera、P. W. J. Staar、S. Takeda、T. Laino、D. P. Sanders、J. Sexton、J. R. Smith 和 A. Curioni, *Accelerating materials discovery using artificial intelligence high performance computing and robotics* **8**, 1 2022 , , npj计算材料（）。[35] A. Moradi Dakhel、V. Majdinasab、A. Nikanjam、F. Khomh、M. C. Desmarais 和 Z. M. J. Jiang, *GitHub Copilot AI pair programmer: Asset or Liability?* **203**, 111734 2023 , 《J. Syst. Softw.》（）。[36] S. Peng、E. Kalliamvakou、P. Cihon 和 M. Demirer, 《人工智能对开发者生产力的影响：来自 GitHub Copilot 的证据》（2023），arXiv:2302.06590 [cs]。[37] B. Yeti¸stiren、I. ¨Ozsoy、M. Ayerdem 和 E. T¨uz¨un, 《评估人工智能辅助代码生成工具的代码质量：针对 GitHub Copilot、Amazon CodeWhisperer 和 ChatGPT 的一项实证研究》（2023），

arXiv:2304.10778 [cs]。[38] E. Mosqueira-Rey、E. Hern´andez-Pereira、D. Alonso-R´ıos、J. Bobes-Bascar´an 和 A. Fern´andez-Leal, *Human-in-the-loop machine learning: a state of the art*, 《人工智能评论》56，3005（2023）。[39] F. Adams、A. McDannald、I. Takeuchi 和 A. G. Kusne, *Human-in-the-loop for Bayesian autonomous materials phase mapping* **7**, 697 2024 , Matter（）。[40] 科学自主推理智能体（SARA）：整合材料理论、实验与计算——研究领域——美国空军科学研究办公室。[41] R. T. Bell、A. G. Jacobs、V. C. Sorg、B. Jung、M. O. Hill、B. E. Treml 和 M. O. Thompson, *Lateral temperature-gradient method for high-throughput characterization of material processing by millisecond laser annealing*, 《ACS组合科学》18，548（2016）。[42] M.-C. Chang、S. Ament、M. Amsler、D. R. Sutherland、L. Zhou、J. M. Gregoire、C. P. Gomes、R. B. van Dover 和 M. O. Thompson, *Probabilistic phase labeling and lattice refinement for autonomous materials research*, npj计算材料 11，148（2025），出版方：自然出版集团。[43] 补充材料。包含 SARA-H 各项性能指标的详细信息、实验细节以及材料体系的相图。可通过出版商网址获取。[44] N. Satoh、T. Nakashima 和 K. Yamamoto, *Metastability of anatase: size dependent, and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania* **3**, 1959 2013 , 《科学报告》（）。[45] Z.-H. Cui、F. Wu 和 H. Jiang, *First-principles study of relative stability of rutile and anatase TiO_2 using the random phase approximation* , 《物理化学化学物理》18，29914（2016）。[46] N. H. Vu、H. V. Le、T. M. Cao、V. V. Pham、H. M. Le 和 D. Nguyen-Manh, *Anatase-rutile phase transformation of titanium dioxide bulk material: a DFT + U approach* **24**, 405501 2012 , 《物理学杂志：凝聚态物质》（）。[47] W. Sun、S. T. Dacek、S. P. Ong、G. Hautier、A. Jain、W. D. Richards、A. C. Gamst、K. A. Persson 和 G. Ceder, *The thermodynamic scale of inorganic crystalline metastability* **2**, 1600225 2016 , 《科学进展》e（）。[48] M. Amsler、V. I. Hegde、S. D. Jacobsen 和 C. Wolverton, *Exploring the high-pressure materials genome*, 《物理评论X》8，041021（2018）。[49] D. A. H. Hanaor 和 C. C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation* **46**, 855 , 《材料科学杂志》（2011）。[50] V. Borisenko 和 P. Hesketh, *Rapid Thermal Processing of Semiconductors* 1997 （施普林格出版社，）。[51] S. Ament、M. Amsler、D. R. Sutherland、M.-C. Chang、D. Guevarra、A. B. Connolly、J. M. Gregoire、M. O. Thompson、C. P. Gomes 和 R. B. van Dover, *Autonomous materials synthesis via hierarchical active learning of nonequilibrium phase diagrams* **7**, , 《科学进展》eabg4930（2021）。[52] D. R. Sutherland、A. B. Connolly、M. Amsler、M.-C. Chang、K. R. Gann、V. Gupta、S. Ament、D. Guevarra、J. M. Gregoire、C. P. Gomes、R. Bruce van Dover 和 M. O. Thompson, *Optical Identification of Materials Transformations in Oxide Thin Films* , 《ACS组合科学》22，887（2020）。[53] A. Kumar、V. Sindhwani 和 P. Kambadur, *Fast conical hull algorithms for near-separable non-negative matrix factorization* *International Conference on Machine Learning* 2013 231 239 ，载于（PMLR，）第 – 页。[54] S. Ament、S. Daulton、D. Eriksson、M. Balandat 和 E. Bakshy, *Unexpected improvements to expected improvement for bayesian optimization*, 载于 *Thirty-seventh Conference on Neural Information Processing Systems*（2023年）。[55] D. Ackley, *A connectionist machine for genetic hill-climbing* 28 , 第卷（施普林格科学与商业媒体，2012年）。[56] Q. Liang、A. E. Gongora、Z. Ren、A. Tiihonen、Z. Liu、S. Sun、J. R. Deneault、D. Bash、F. Mekki-Berrada、S. A. Khan, *et al.*, *Benchmarking the performance of bayesian optimization across multiple experimental materials science domains* , 《npj计算材料》7，188（2021年）。[57] H. A. Harwig, *On the Structure of Bismuthsesquioxide:The α β γ and δ-phase*, 《无机与普通化学杂志》444，151（1978年）。[58] N. Cornei、N. Tancret、F. Abraham 和 O. Mentr´e, *New ϵ-Bi_2O_3 metastable polymorph* **45**, , 《无机化学》4886 2006 （）。[59] P. Shuk、H. D. Wiemh¨ofer、U. Guth、W. G¨opel 和 M. Greenblatt, *Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3* **89**, 179 1996 , 《固态离子学》（）。[60] V. Fruth、G. Dobrescu、V. Bratan、C. Hornoiu、S. Preda、C. Andronescu 和 M. Popa, *Structural and electrochemical features of Bi_2O_3-based fast oxide ion conductors* , 《欧洲陶瓷学会杂志：第十届电陶瓷会议评审报告》27，4421（2007年）。[61] T. Takahashi、H. Iwahara 和 T. Arao, *High oxide ion conduction in sintered oxides of the system Bi_2O_3-Y_2O_3*, 《应用电化学杂志》5，187（1975年）。[62] I. Jeong、S. J. Jeong、B.-H. Yun、J.-W. Lee、C.-W. Lee、W. Jung 和 K. T. Lee, *Physically driven enhancement of the stability of Bi_2O_3-based ionic conductors via grain boundary engineering* **14**, 1 2022 , 《NPG亚洲材料》（）。[63] R. T. Bell、P. A. Beaucage、M. J. Murphy、A. B. Connolly、U. Wiesner、D. Ginley、R. B. Van Dover 和 M. O. Thompson, *Rapid identification of synthetic routes to functional metastable phases using X-ray probed laser anneal mapping (XPLAM) time–temperature quench maps* **33**, 4328 , 《化学材料》（2021年）。[64] Y. F. Kargin、S. N. Ivicheva 和 V. V. Volkov, *Phase relations in the Bi_2O_3-TiO_2 system* , 《俄罗斯无机化学杂志》60，619（2015年）。[65] D. Sutherland, *Autonomous Methods Enable Discovery of Metastable Materials* , 博士论文，康奈尔大学（2023年）。[66] L. Liu、H. Zhao、J. M. Andino 和 Y. Li, *Photocatalytic CO_2 Reduction with H_2O on TiO_2 Nanocrystals: Comparison of Anatase Rutile and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry* , , , 《ACS催化》2，1817（2012年）。[67] A. Di Paola、M. Bellardita 和 L. Palmisano, *Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst*, 《催化剂》3，36（2013年）。[68] H. Zhou、T.-J. Park 和 S. S. Wong, *Synthesis characterization and photocatalytic properties of pyrochlore $Bi_2Ti_2O_7$ nanotubes* **21**, 2941 2006 , 《材料研究杂志》（）。[69] R. E. Newnham、R. W. Wolfe 和 J. F. Dorrian, *Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family* **6**, 1029 1971 , 《材料研究通报》（）。

[70] H. S. Shulman、M. Testorf、D. Damjanovic 和 N. Set- ter, *Microstructure Electrical Conductivity and Piezo-* , , , 《美国electric Properties of Bismuth Titanate 陶瓷学会期刊》79，3124（1996年）。[71] W. Wei、Y. Dai 和 B. Huang, *First-Principles Characterization of Bi-based Photocatalysts: $Bi_{12}TiO_{20}$ $Bi_2Ti_2O_7$ and $Bi_4Ti_3O_{12}$* **113**, 5658 , 《物理化学C》（2009年）。[72] W. F. Yao、H. Wang、X. H. Xu、J. T. Zhou、X. N. Yang、Y. Zhang 和 S. X. Shang, *Photocatalytic property of bismuth titanate $Bi_2Ti_2O_7$* , 《应用催化A：总论》259，29（2004年）。[73] J. Hou、S. Jiao、H. Zhu 和 R. V. Kumar, *Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity* , 《固态化学杂志》184，154（2011年）。[74] W.-F. Su 和 Y.-T. Lu, *Synthesis phase transformation* , 《材料化学and dielectric properties of sol–gel derived $Bi_2Ti_2O_7$ ceramics* **80**, 632 2003 与物理》（）。[75] C. L. Gomez、O. Depablos-Rivera、J. C. Medina、P. Silva-Bermudez、S. Muhl、A. Zeinert 和 S. E. Rodil, *Stabilization of the delta-phase in Bi_2O_3 thin films*, 《固态离子学》255，147（2014年）。[76] S. Durmus、V. C. orumlu、T. Cifci、I. Ermis 和 M. Arı, *Electrical structural and thermal properties of nanoceramic $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x(Tm_2O_3)_y$ ternary system* **39**, 5241 2013 , 《国际陶瓷》（）。[77] C. D. Ling、R. L. Withers、S. Schmid 和 J. G. Thomp- son, *A review of bismuth-rich binary oxides in the systems Bi_2O_3–Nb_2O_5 Bi_2O_3–Ta_2O_5 Bi_2O_3–MoO_3 and Bi_2O_3–WO_3* **137**, 42 , 《固态化学杂志》（1998年）。[78] S.-H. Jung、E. D. Wachsman 和 N. Jiang, *Structural stability and conductivity of Cubic $(WO_3)_x$ - $(Dy_2O_3)_y$ - $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$*, 《离子学》8，210（2002年），出版者：离子学研究所。[79] M. Struzik、X. Liu、I. Abrahams、F. Krok、M. Malys 和 J. R. Dygas, *Defect structure and electrical conductivity in the pseudo-binary system Bi_3TaO_7–Bi_3NbO_7* , 《固态离子学》218，25（2012年）。[80] E. Speranskaya、I. Rez 和 L. Kozlova, *The system bismuth oxide-titanium dioxide* , 《苏联科学院学报：无机材料》1，232（1965年）。[81] A. Maier、V. Lomonov、V. Balashov 和 N. Gorashchenko, 《门捷列夫莫斯科化学技术学院学报》16（1981年）。[82] 物理化学气相沉积系统与涂层产品，https://angstromengineering.com。[83] R. T. Bell、A. G. Jacobs、V. C. Sorg、B. Jung、M. O. Hill、B. E. Treml 和 M. O. Thompson, *Lateral temperature-gradient method for high-throughput characterization of material processing by millisecond laser annealing*, 《ACS组合科学》18，548（2016年）。[84] M.-C. Chang, *Enabling autonomous high-throughput XRD-based phase discovery in thin film systems* , 博士论文, 康奈尔大学（2025年）。[85] M. Abel、T. Beecham、S. Graham、S. P. Kearney、J. R. Serrano 和 L. M. Phinney, *Noncontact surface thermometry for microsystems: LDRD final report.* , 技术报告SAND2006-6369（桑迪亚国家实验室（SNL），阿尔伯克基，新墨西哥州，以及利弗莫尔，加利福尼亚州（美国），2006年）。[86] L. Smieska、K. A. Page、B. Ree、B. Zheng、H. Koerner 和 A. R. Woll , *The Functional Materials Beamline at CHESS*, 《同步辐射辐射新闻》36，4（2023）。[87] G. Ashiotis、A. Deschildre、Z. Nawaz、J. P. Wright、D. Karkoulis、F. E. Picca 和 J. Kieffer, *azimuthal integration python library: pyFAI* , *The fast* 《应用晶体学杂志》48，510（2015）。[88] C. Guo、G. Pleiss、Y. Sun 和 K. Q. Weinberger, *On calibration of modern neural networks*, 载于 *Interna-tional conference on machine learning* （PMLR，2017），第1321–1330页。[89] T. M. Hamill, *Reliability diagrams for multicategoryprobabilistic forecasts*, 《天气与预报》12，736（1997）。[90] C. K. Williams 和 C. E. Rasmussen, *Gaussian processes for machine learning* 2 , 第卷（麻省理工学院出版社，剑桥，马萨诸塞州，2006年）。[91] A. Mchutchon 和 C. Rasmussen, *Gaussian process training with input noise* , 载于 *Adv. Neural Inf. Process. Syst.* 24, 第卷，由J. Shawe-Taylor、R. Zemel、P. Bartlett、F. Pereira 和 K. Q. Weinberger 编（2011），第1341–1349页。[92] J. Tellinghuisen, *Statistical error propagation*, 《物理化学杂志 A》105，3917（2001）。[93] S. Ament、A. Witte、N. Garg 和 J. Kusuma，通过贝叶斯优化实现可持续混凝土（2023），arXiv:2310.18288 [cs.LG]。[94] D. C. Liu 和 J. Nocedal, *On the limited memory BFGS method for large scale optimization* , 《数学规划》45，503（1989）。[95] W. H. Press、S. A. Teukolsky、W. T. Vetterling 和 B. P. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing* 3 2007 , 第3版（剑桥，）。[96] M. C. Allison、M. Avdeev、S. Schmid、S. Liu、T. S¨ohnel 和 C. D. Ling, *Synthesis, structure and geometrically frustrated magnetism of the layered oxide stannide compounds $Fe(Fe_{3-x}Mn_x)Si_2Sn_7O_{16}$* **45**, 9689 , 《道尔顿汇刊》（2016）。[97] S. Das 和 V. Jayaraman, *SnO_2: A comprehensive review on structures and gas sensors* , 《材料科学进展》66，112（2014）。[98] J. A. Caraveo-Frescas、P. K. Nayak、H. A. Al-Jawhari、D. B. Granato、U. Schwingenschl¨ogl 和 H. N. Alshareef, *Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering* **7**, , 《ACS纳米》5160 2013 （）。[99] Y. Masuda、H. Masumoto、A. Baba、T. Goto 和 T. Hirai, *Crystal growth dielectric and polarization reversal properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystal* , 《日本应用物理学杂志》31，3108（1992）。[100] A. Q. Jiang、Z. X. Hu 和 L. D. Zhang, *Investigations of morphotropic phase transformations in the solid solution of $Bi_4Ti_3O_{12}$ and $Bi_2Ti_4O_{11}$ accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration* , 《应用物理学杂志》85，1739（1999）。[101] M. Toyoda、Y. Hamaji 和 K. T. Payne, *Synthesis and characterization of $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films by sol-gel processing* **32**, 4158 1993 , 《日本应用物理学杂志》（）。[102] T. Nakamura、R. Muhammet、M. Shimizu 和 T. Sh-iosaki, *Preparation of c-axis-oriented $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films by metalorganic chemical vapor deposition* , 《日本应用物理学杂志》32，4086（1993）。

VII. 补充材料

《自主材料探索：整合自动相识别与人工智能辅助的人类推理》的补充信息

Ming-Chiang Chang, [1], [2], * Maximilian Amsler, [1], [2], † Duncan R. Sutherland, [1] Sebastian Ament, [3] Katie R. Gann, [1] Lan Zhou, [4] Louisa M. Smieska, [5] Arthur R. Woll, [5] John M. Gregoire, [4] Carla P. Gomes, [3] R. Bruce van Dover, [1] 和 Michael O. Thompson[1], ‡

[1] *Department of Materials Science and Engineering, Cornell University, Ithaca, NY 14853, United States* [2] *These authors contributed equally to this work* [3] *Department of Computer Science, Cornell University, Ithaca, NY 14853, United States* [4] *Joint Center for Artificial Photosynthesis, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125* [5] *Cornell High Energy Synchrotron Source, Cornell University, Ithaca, NY 14850, United States*（日期：2026年1月14日）

A. 补充基准测试图

本节包含用于支持正文中所讨论的性能基准测试的补充信息。

图 S1 展示了随机采样策略与两种伪随机采样方法的比较。参考基准数据集与正文第 IIB 节中讨论的以及图 2（a）和图 2（b）中展示的数据集相同。

图 S2 展示了由 Bi-Ti-O体系得出的全部 8 个基准数据集的遗憾值的四分位距。子图图 S2（b）与正文图 2（b）所示的图完全相同。

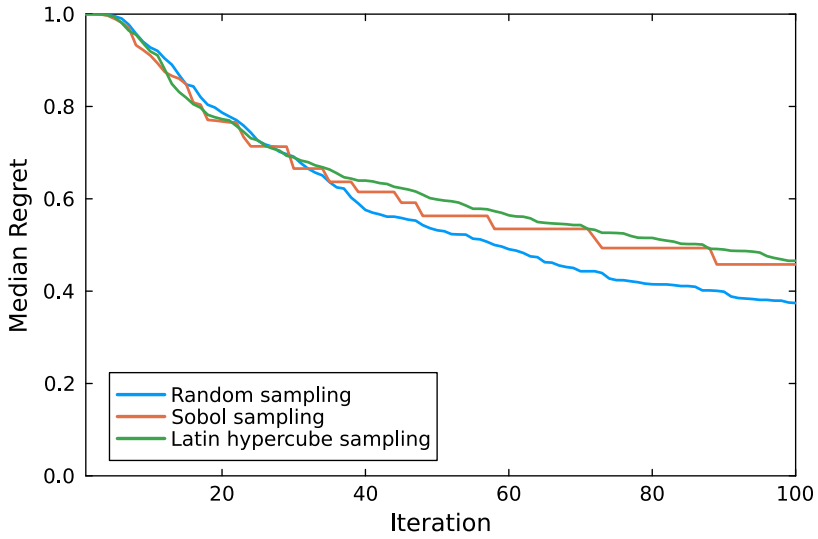


图 S1. 图中同一相上各种伪随机采样方法的遗憾值，如图 2(a-b) 所示。包括 Sobol序列和拉丁超立方采样在内的伪随机方法，其表现与随机采样相似。所有曲线均为 500 次合成测试的平均结果。

* mc2663@cornell.edu

† amsler.max@gmail.com ‡ mot1@cornell.edu

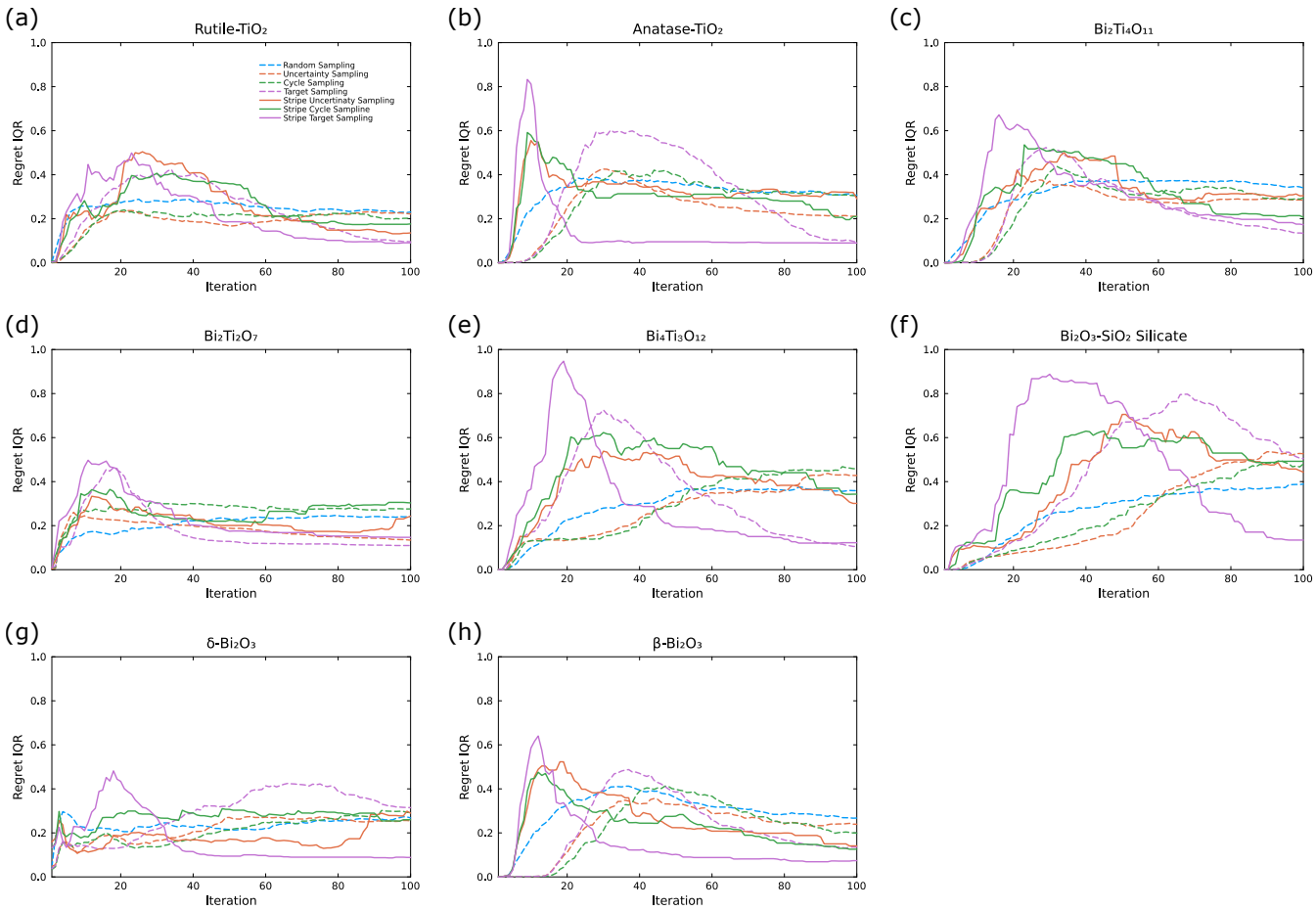


图 S2. 基准数据集中涉及的所有相的遗憾曲线四分位距，包括 (a) 金红石-TiO_2 (b) 锐钛矿-TiO_2 (c) $Bi_2Ti_4O_{11}$ (d) $Bi_2Ti_2O_7$ (e) $Bi_4Ti_3O_{12}$ (f) Bi_2O_3-SiO_2 硅酸盐 (g) δ-Bi_2O_3 (h) β-Bi_2O_3。对于所有相，四分位距的趋势均与锐钛矿-TiO_2, 相似；我们在论文正文中对其进行了详细展示和讨论，而由于不同相在参数空间中具有独特的分布，四分位距峰值的高度和达到峰值的迭代次数因相而异。

B. 关于提升与加速因子的详细讨论

我们通过调整 Liang 等人提出的基准测试等人，量化了各主动学习方案的性能。[56] 具体而言，我们考察了增强因子（EF）和加速因子（AF）。增强因子衡量固定实验预算下的性能提升，定义为主动学习策略在相同迭代次数下达到的最大目标值与随机采样达到的最大目标值之比。因此，EF 大于 1 表明，对于给定成本，主动学习策略能够找到更优的解。相比之下，加速因子（AF）量化实验效率的提升，计算方式为随机采样达到相同目标函数值所需的迭代次数与主动学习策略所需迭代次数之比。因此，AF 衡量智能采样方法带来的加速效果，或实验成本的降低。EF 和 AF 的详细定义见第 IVH2节。

我们主动学习策略在参数空间中针对全部八个相的平均 EF 曲线见主文图2（c），文中对此进行了讨论。与中位数遗憾值的结果类似，所有主动学习策略的平均表现都优于随机采样。从长期来看，循环采样优于不确定性采样，表明利用相信息能够提升性能。在第 100 次迭代时，条纹循环采样和条纹目标采样预计能够找到分别与随机采样一样大的目标值 $1.8\times$ 和 $2\times$，这表明基于相信息的主动学习有助于解决这一优化问题。

作为比较，不同主动学习策略下八个相的平均加速因子如图所示。2（d）。从图 2（d）中，我们可以得出与根据 EF 得出的结论类似。无论是条带变体还是单点变体，循环采样策略的加速因子都高于不确定性采样策略，这再次表明额外的相信息有助于更好地利用信息。这些加速因子曲线还量化了实验次数方面的加速效果和资源节省，这在资源昂贵时至关重要。因此，通过应用主动学习并为其提供用于推理的相信息，我们可以根据科学家安排实验的方式，以少三至六倍的实验次数获得相同结果。

C. SnO_x 亚氧化物体系的主动学习

Sn-O 体系包含多种化合物及相应的多晶型，它们在各个领域均有重要应用。在环境条件下，最常见且最稳定的形式是 SnO_2 ，其基态为金红石型结构，因其在电化学应用中作为电极的特殊用途而受到认可，[96] 同时也是一种 n 型透明半导体，并因其气体传感能力而得到广泛研究。[97]

Sn-O 体系中第二常见的相是铅黄型一氧化锡，因其在透明半导体应用中的价值尤为突出，并具有较高的 p 型电导率而备受重视。[98] 尽管一氧化锡在热力学上并不稳定，但可通过射频反应溅射等传统合成技术，轻松制成块体和薄膜；然而，加热至约 300 °C 时，它会分解为金红石型 SnO_2 和金属锡。

最近，Sutherland[65] 将 lg-LSA 与同步辐射X射线衍射分析相结合，系统绘制了 SnO_x 的加工相图，并研究了相对于初始薄膜改变氧化态如何影响相形成。作者研究了非晶态 SnO_2 和 Sn_2O_3亚氧化物薄膜样品中的相变；这些样品部分覆盖了 Al_2O_3 钝化层，以研究 lg-LSA 加工期间大气氧的影响。作者发现，亚氧化物薄膜与完全氧化薄膜的相行为截然不同。覆盖 Al_2O_3 的亚氧化物薄膜保留了更多亚氧化物，这表明在该体系中，即使在 lg-LSA 退火的毫秒时间尺度内，大气氧也能大量传输进入薄膜。对于覆盖和未覆盖的亚氧化（及完全氧化）样品，研究者在不同加工条件下进行了 105 次 lg-LSA 退火，从而全面采样了一个等间距网格：保温时间 τ 的常用对数介于 550 μs 和 10,000 μs 之间，峰值温度 T_p 介于 500 °C 和 1400 °C 之间。作者报告称，无论前驱体的氧化态如何，在相对较低的温度（约 550 °C）下都会出现相似的成核相。这些相具有宽阔的衍射峰，与 Sn-O 体系中先前确定的任何结构均不相同，并经历连续的

二级相变，并最终在高温下形成金红石型 SnO_2 结构。氧化程度较低的前驱体薄膜（未封盖和已封盖）主要形成金红石型 SnO_2 和 SnO 方铅矿型晶体结构。在封盖薄膜中，SnO 方铅矿型结构在更长的保温时间和更高的温度下仍能保持，而未封盖薄膜则表现出更显著的完全氧化。在高温和较长保温时间下，SnO_x 相会进一步分解并发生还原反应，从而形成金属Sn。

在此，我们将同一个亚氧化样品重新作为基准测试系统，用于评估带有和不带有氧化物封盖层时 SARA-H框架的性能。我们使用通过穷举实验识别出的相来构建候选相池，即金红石 SnO_2, 方铅矿型 SnO 和金属Sn。这里的主要目标是研究在 lg-LSA 过程中能够发生多少氧化，并展示与穷举采样相比，使用 SARA-H 进行自主实验如何以更少的实验迭代次数获得关于系统的相同科学认识

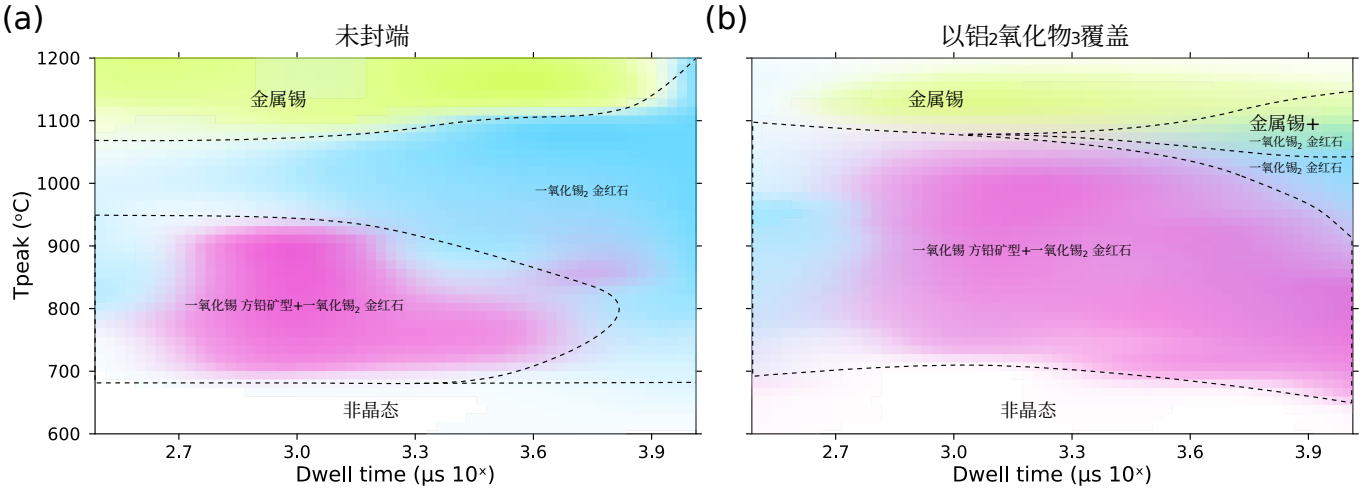


图 S3. SARA-H 的主动学习循环收敛后，通过实验确定的 SnO_x 系统加工相图；图 (a) 和 (b) 分别对应未添加封盖层和添加 Al_2O_3 封盖层的情况，旨在研究 lg-LSA 退火过程中大气 O_2 的作用。未封盖和已封盖部分的相图分别包含 26 条和 36 条条带。不同相的颜色从 HSV色相环中随机选取。每个区域的颜色强度与相应的相激活度成正比。非晶区域以无色区域表示。黑色虚线表示推定的相边界，仅作为视觉参考。

从而显著减少获取科学认识所需的时间及其他资源。

SARA-H 对未封盖和封盖样品开展的主动学习实验所得到的收敛相图如图 S3所示。与参考文献[65] 中穷举采样得到的相应图表相比，结果高度吻合。虽然在未封盖和封盖薄膜中观察到的相变相似，但部分相变表现出不同的保温时间和温度依赖性。我们在两种样品中观察到的整体温度依赖性转变均始于 SnO 与 SnO_2 在 $T_p \approx 650$℃ 下共结晶，随后完全氧化形成 SnO_2, ，最终在高于 $T_p \approx 1100$℃ 的温度下分解为金属锡。然而，对于未封盖样品，短时间和中等保温时间下，SnO 完全氧化为 SnO_2 的温度为 $T_p \approx 950$℃；保温时间较长时，甚至会在结晶起始温度（≈ 700℃）下发生。这是因为退火过程中吸收了大气氧，如图 S3(a) 所示。另一方面，如图 S3(b) 所示，对于以 Al_2O_3, 封盖的样品，只有达到极高温度并经过较长保温时间后，才会完全氧化为 SnO_2。因此，封盖层有效发挥了作用，阻止大气氧迁移进入薄膜，从而在大多数加工条件下抑制薄膜氧化为 SnO_2 。此外，关于氧含量和迁移对 SnO_x 相及其晶格应变演变的深入分析，将另行发表。

未封顶和封顶主动学习实验的学习曲线如图所示。S4未封顶薄膜共进行了 26 次迭代，封顶薄膜共进行了 36 次迭代。对于这两个体系，平均值 R_s^2 在不到 $R_s^2 = 0.8$ 10 次迭代内便超过了这一数值，表明 SARA-H 学习一氧化锡 $_x$ 相图的难度显著低于学习 Bi_2O_3。与 Sutherland 所进行的 105 次穷举实验相比，[65] 资源节省超过一个数量级。

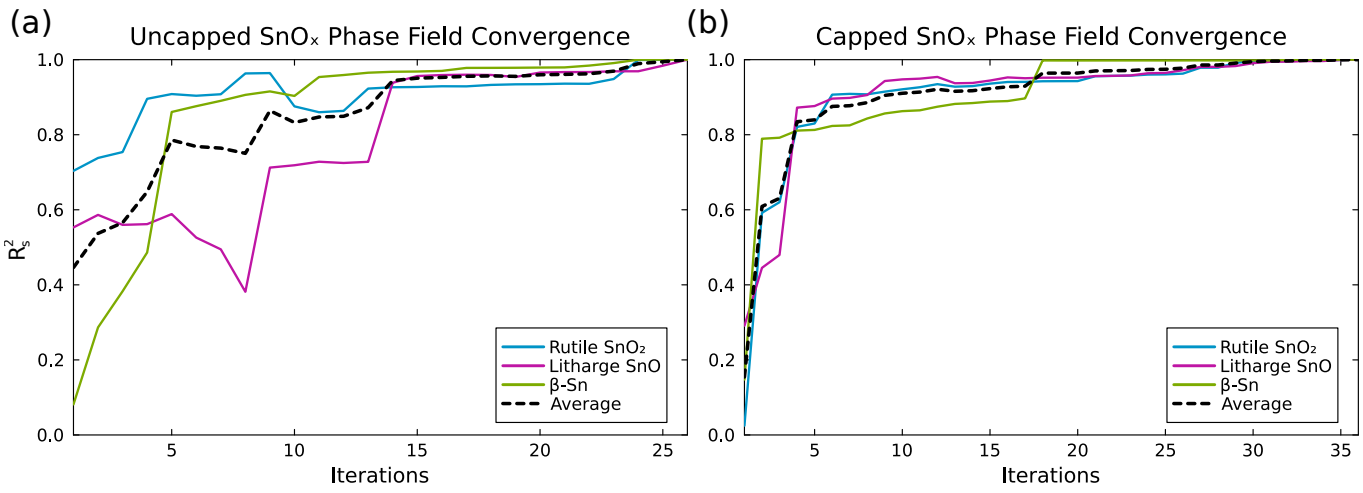


图 S4。（a）和（b）分别展示了未加盖和加盖 SnO_x 亚氧化物样品中各观测到的相的 R_s^2 收敛性随主动学习迭代次数的变化。平均值以虚线表示。

D. 关于Bi-Ti-O材料体系的补充细节

1. *Phases in the Bi-Ti-O Material System*

Bi-Ti-O 体系的相图十分复杂，过去已得到广泛研究。除正文中讨论的相外，文献还研究了以下三元相。

据报道，在相图的富铋侧，$Bi_{12}TiO_{20}$ 能够形成，最可能呈现硅线石结构。[80,81] 随着Ti含量增加，Masuda等人[99] 首次发现$Bi_2Ti_2O_7$ 烧绿石相存在于Bi-Ti-O体系中。该相是一种介电材料，在弛豫铁电体领域具有潜在应用价值，并表现出较高的光催化活性。[68] 后来发现，$Bi_2Ti_2O_7$ 在高温下会分解为$Bi_2Ti_4O_{11}$ 和$Bi_4Ti_3O_{12}$[100–102]；后者也被誉为一种有效的光催化剂。$Bi_2Ti_4O_{11}$ 和$Bi_4Ti_3O_{12}$ 均可能与TiO_2,共存，从而有望进一步提升光催化性能。

除上述中间化合物外，人们也对在TiO_2 中掺入其他元素以改善其性质产生了兴趣，尤其是通过稳定所需的亚稳态锐钛矿相来实现这一目标。文献中已广泛研究掺杂剂对这类亚稳态TiO_2 相转变行为的影响。Hanaor 等人[49] 全面综述了TiO_2中锐钛矿到金红石的转变，并总结了阳离子掺杂对锐钛矿动力学稳定性的影响。根据经验观察，并假设形成置换型固溶体，以价态低于四价的小尺寸阳离子取代Ti，预计会因氧空位增多而加速向金红石相的转变；氧空位有助于相对较大且刚性的氧子晶格重排为金红石结构。相反，研究表明，高价态的大尺寸阳离子会抑制锐钛矿到金红石的转变。据我们所知，目前尚无关于TiO_2 中Bi掺杂及其对锐钛矿稳定性影响的报道。然而，Hanaor等人[49] 提出了一种预测方法，可根据该报告式（6）中的Shannon离子半径和原子价态，区分抑制型与促进型掺杂剂。根据该公式以及Bi^{3+} 离子半径1.03 ˚A，[49] 我们预计，在TiO_2 中掺入Bi会抑制锐钛矿到金红石的转变；本研究旨在检验这一假设。

表 S1列出了 Bi-Ti-O 体系中考察的所有相。

组成	结构/相	无机晶体结构数据库 ID
Bi	A7结构 , $R\bar{3}m$	64703
$SiBi_2O_5$	硅酸盐 , $Cmc2_1$	30995
Bi_2O_3	α-Bi_2O_3, $P2_1/c$	168567
Bi_2O_3	β-Bi_2O_3, $P\bar{4}2_1c$	189995
Bi_2O_3	δ-Bi_2O_3, $Fm\bar{3}m$	189996
$Bi_{7.68}Ti_{0.32}O_{12.16}$	$P4_2/nmc$	83641
$Bi_4Ti_3O_{12}$	Aurivillius相, $Aba2$	16488
$Bi_2Ti_2O_7$	烧绿石结构, $Fd\bar{3}m$	99437
$Bi_2Ti_4O_{11}$	β-$Bi_2Ti_4O_{11}$, $C2/m$	79769
$Bi_{36}Ti_{32}O$	$P4/nmm$	256205
TiO_2	锐钛矿, $I4_1/amd$	154604
TiO_2	金红石, $P4_2/mnm$	159915

表 S1. 主动学习活动的全部 12 个初始候选相列表。每个候选相的组成、结构详情和 ICSD 编号分别列于三列中。

2. *Convergence Behavior for Bi-Ti-O*

本节展示了图 S5中 SARA-H 针对 Bi-Ti-O 体系的主动学习活动的分阶段学习曲线。

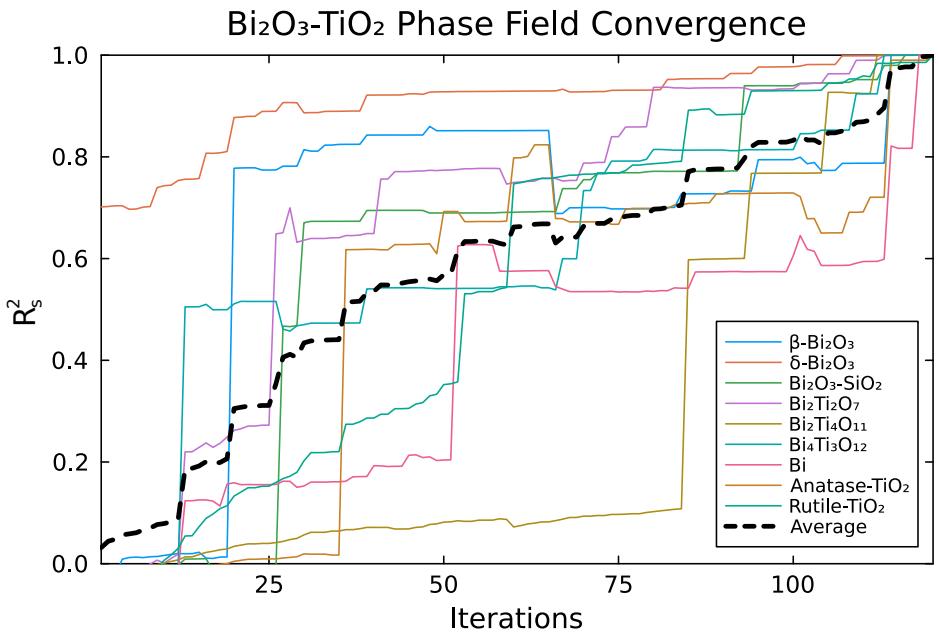


图 S5. Bi-Ti-O体系中每个观测到的相的 R_s^2 收敛行为随主动学习迭代次数的变化情况。平均值以虚线表示。

3. *Composition Spread Bi-Ti-O*

本节展示了在图 S6 中使用 X 射线荧光（XRF）评估 100 毫米硅晶圆上二元组分梯度组成的位置。

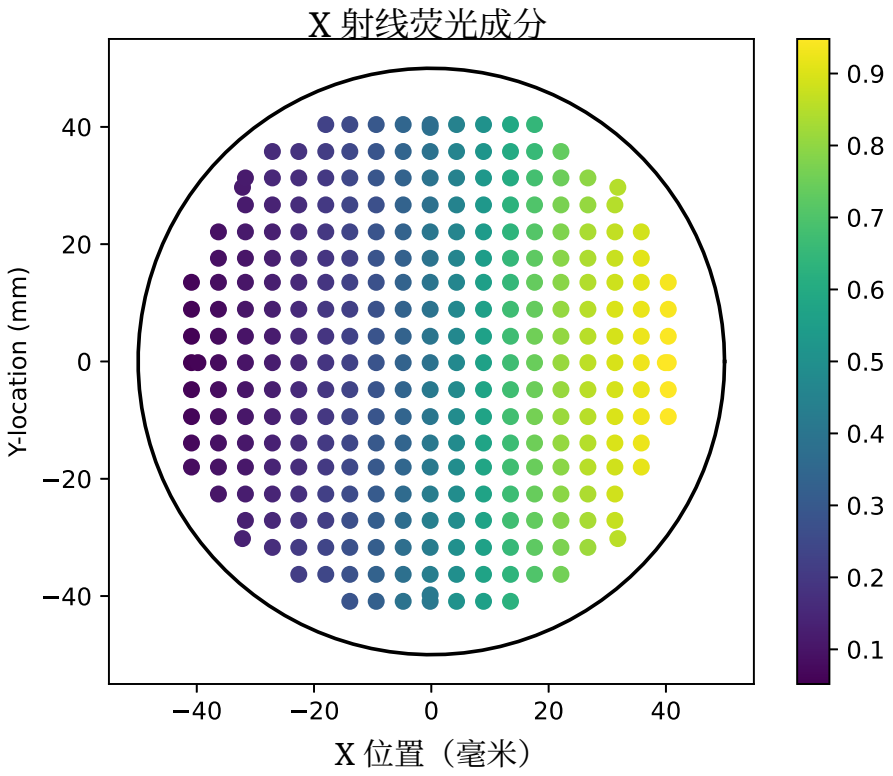


图 S6。基于 X 射线荧光测量，Bi-Ti-O 成分梯度的铋组分随硅衬底位置的变化。黑色圆圈表示 100 毫米硅晶圆的边界。对于主动学习活动，通过对本图所示的实验确定成分拟合平滑的高斯过程回归模型，在每个进行 lg-LSA退火的位置插值得到成分信息。

4. *Evolution of the Anatase-TiO_2 Phase Field in the Bi-Ti-O System*

本节包含锐钛矿-TiO_2 相的渲染体积，其对应于图 S7中主动学习活动期间所进行的退火次数。

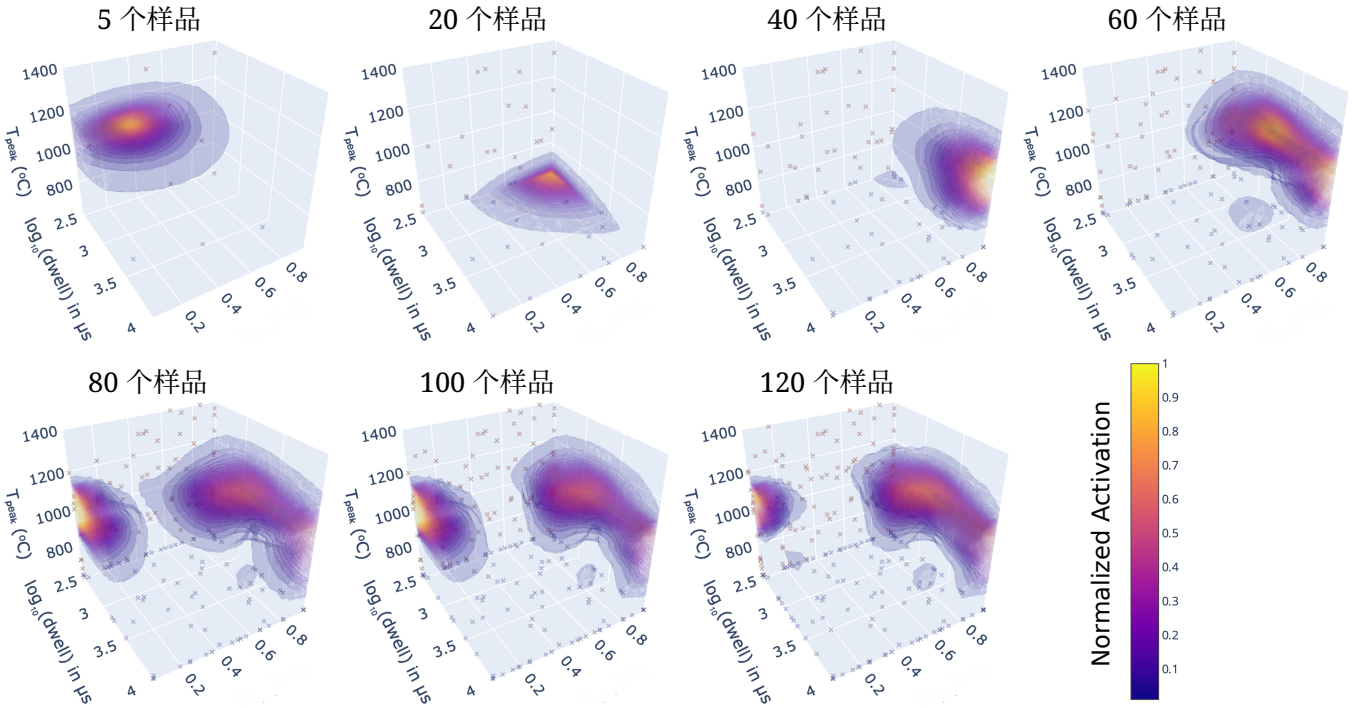


图 S7。锐钛矿-TiO_2, 的归一化预期相激活体积热图，其中每个面板分别对应于 SARA-H 主动学习循环在第一次 $N = 5$、20、40、60、80、100、120 次迭代后的激活情况。橙色叉号表示实际进行退火的条件 $\{\mathbf{c}\ T_p,\ \tau\}$。激活度经过归一化处理，使每幅图中的最大激活度均为 1。对于 $N = 5$ 和 $N = 20$，在实际不含锐钛矿-TiO_2, 的条件下可以观察到极低的概率密度，因为由于归一化处理，相场会在后续图中消失。在 $N = 40$个样品处，SARA-H 检测到高钛含量下的强烈相激活，并迅速利用该信息，在该钛含量范围内建立锐钛矿-TiO_2 的大连续分布。相场在 $N = 80$ 个样品后趋于收敛；然而，一次具有较高概率的误分类在高铋含量区域产生了不现实的相场，可通过后处理中的人工干预轻松忽略。

5. *Phase Field of Bi-Ti-O System Constructed from Autonomous Experiment Trial*

本节展示了图中主动学习活动最终阶段 Bi-Ti-O 体系内所有观测到的相的渲染相体积。 S8。

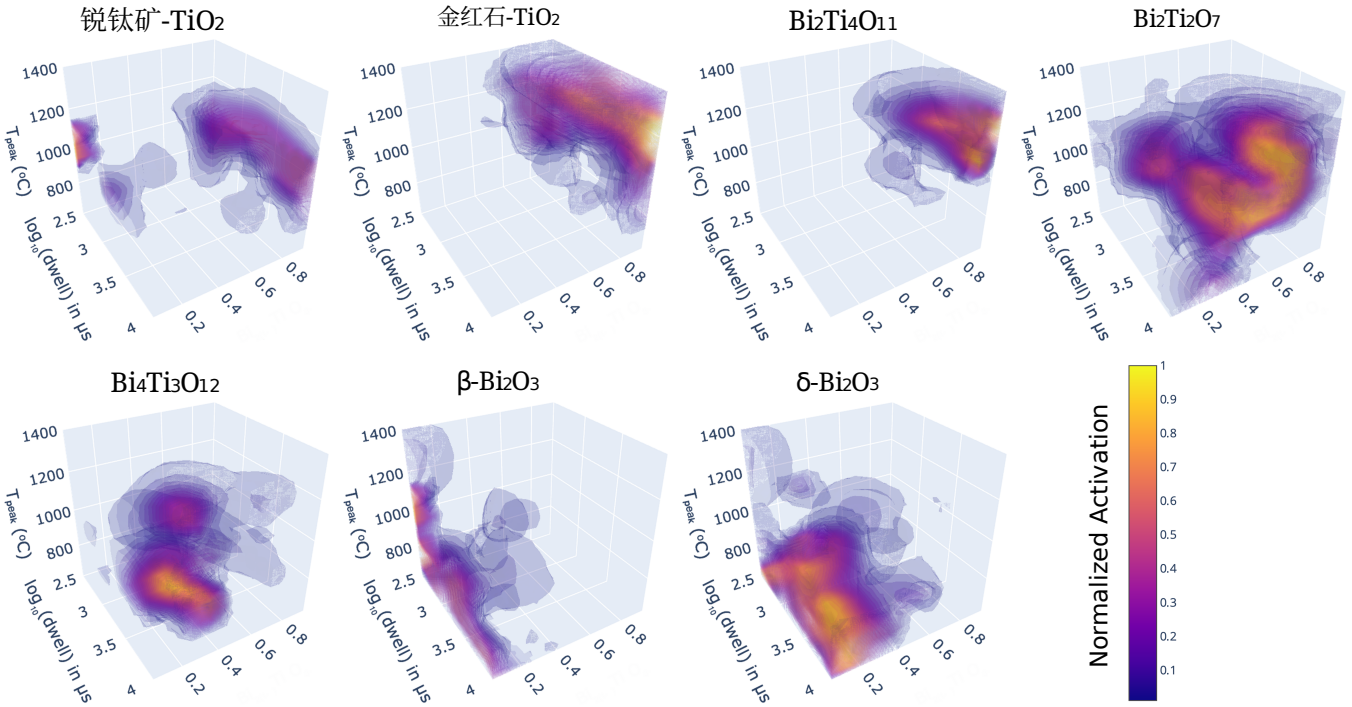


图 S8。对于 Bi-Ti-O 体系中的每个观测到的相，自主构建的归一化预期相激活以体积热图的形式呈现。各个相图是在 SARA-H 的主动学习循环经过 120 次迭代后完全收敛时生成的。与图 S7类似，锐钛矿-TiO_2 中短停留时间和低 Ti 浓度下的误分类区域会在相场中形成伪斑块，可通过人工干预或后处理轻松去除。

E. lg-LSA和X射线衍射装置的示意图

本节包含图中 lg-LSA 和 X射线衍射装置的示意图。S9。

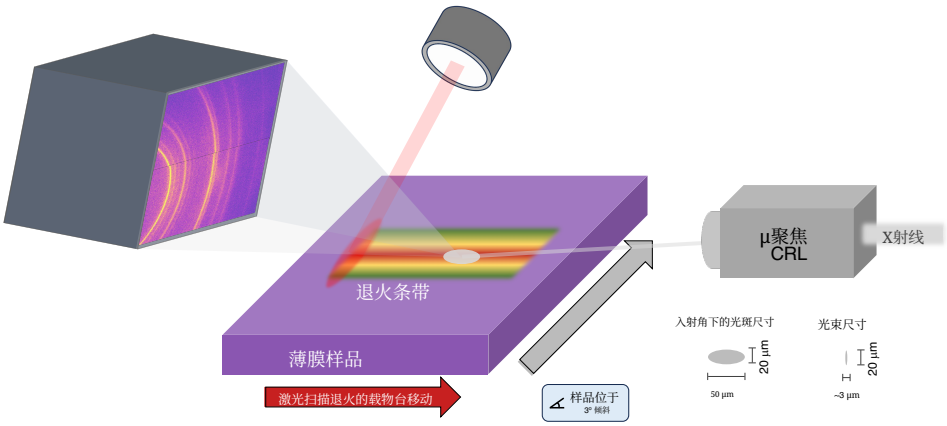


图 S9. lg-LSA和X射线衍射装置示意图。进行lg-LSA时，在载物台移动的同时，使用聚焦激光照射薄膜样品，从而形成一条加工条带；该条带不同的横向位置经历不同的温度分布。随后，在样品处于 3° 倾角的情况下进行X射线衍射映射。同步辐射产生的X射线经聚焦后，光束尺寸约为 $20 \times 3\mu$m，并入射到薄膜上，在样品表面形成 $20 \times 60\mu$m的X射线光斑。二维探测器固定在空间中的某一位置，随着X射线扫描条带，持续采集衍射X射线信号。通过采集已知材料（例如金）的衍射图谱，并使用pyFAI等校准软件包提取相关信息，可以校准该装置的相对位置和几何结构。

F. 关于自主实验的时间尺度

本节将详细说明进行稿件中所报告的自主实验所需的时间尺度。沉积薄膜样品后，为推动 SARA-H 的主动学习周期而进行自主退火和条带分析，每次迭代都需要完成以下步骤及其相应的运行时间。

lg-LSA： 对单条 lg-LSA条带进行一次退火约需 15 秒完成。这一时间包括将载物台移动至指定起始位置、加速载物台、执行退火以及使载物台减速。

显微成像 g： 每条退火条带都会采集一张显微图像，耗时不超过 2 s.

XRD： 随后，通过在条带上以 10 μm 的间距采集 151 个 X射线衍射数据帧，对每次退火进行进一步分析；每个数据帧的积分时间为 50 ms。总体而言，数据采集约需 10 秒。

二维积分： 每个 X射线衍射数据帧都会被积分为一维衍射图样，并组装成 XRD图谱。该过程在高性能计算集群上并行执行，总计约需 15 秒。

CrystalShift 和贝叶斯优化： 使用 CrystalShift 分析 XRD图谱并评估相图，以提出下一步退火条件，耗时约 20 秒至 2 分钟，具体取决于候选相的数量、树搜索的深度以及汇总相数据的数量。计算在高性能计算集群上执行，以并行处理工作负载。

在一片 100 毫米硅晶圆基底上，约可进行 600 次 lg-LSA退火。根据上述估算，用 600 次退火填满一份薄膜样品约需 20 小时。