锗表面的镓：与超导薄膜和关联吸附原子晶格的联系

Peter Jacobson昆士兰大学数学与物理学院，澳大利亚昆士兰州布里斯班 4072p.jacobson@uq.edu.au

arXiv:2611.30809v1 [cond-mat.mtrl-sci] 23 Nov 2026

在 Ge(001) 上生长的外延薄膜表明，经替位 Ga 超掺杂的锗具有超导性。早期的离子注入薄膜中，富镓析出物掩盖了超导性的起因。本综述考察 Ga 在 Ge(001) 和 Ge(111) 上占据的位点，以及 Ga 如何进入生长中的薄膜。根据生长通量，预计 Ga 的比例为 17.9%，但 Ga 在各晶格位点间的分布尚不明确。比较对象包括 Si(001) 和 Si(111) 上的 Ga、Ge(001) 上的 In、Sn、Pb、Sb 和 P，以及元素态镓和二维镓。在表面配位已确定的情况下，Ga 具有三键；而薄膜中的替位 Ga 为四配位，并充当受主。扫描隧道显微镜和X射线驻波已确定 Ge(111) 上 Ga 的位点，但在 Ge(001) 上的稀释 Ga 位点——薄膜正是在该表面上生长——仍有待测定。在 Ge(111) 上，衬底中的 Ga 或可向关联锡吸附原子晶格提供空穴，正如 B 向 Si(111) 上的超导锡晶格提供空穴一样。Ga 能否提供空穴，取决于其所处位置以及它有三个还是四个近邻原子。在这两个表面上，通过元素特异性测量以及比较吸附与取代的计算，或可确定尚未解决的位点归属。

目录

I. 引言 1 II. 锗表面及其吸附位点 2 III. Si(001) 和 Ge(001) 上的镓 6 IV. Ge(001) 上的其他吸附物：取代与位移锗 8 V. 生长前沿的 Ga 10 VI. Ge(111) 上的镓 11 VII. 单质镓与二维镓 14 VIII. 总结与展望 16 参考文献 16

I. 引言

1964年，Cohen 提出，掺杂浓度足够高的半导体可以变得具有超导性 [1]。当年，人们在简并半导体 GeTe 和 $SrTiO_3$ [2, 3]，中发现了超导性；四十年后，又在硼掺杂金刚石和硅中发现了超导性 [4–6]，，随后在 Ga 离子注入锗中也发现了超导性 [7]。在硅和锗中，达到超导性所需的掺杂剂浓度远高于平衡固溶度 [8]，，这项工作是超高掺杂研究热潮复兴的一部分 [9, 10]。人们通过离子注入 [11–13]，、化学气相沉积 [14, 15] 和分子束外延（MBE） [16]，尝试对锗进行 Ga 超高掺杂。长期以来，制备单相材料一直是一项挑战，因为离子注入薄膜通常含有富Ga团簇或析出物 [11, 13]，，使得超导性的起源仍不确定。Steele 等人最近通过在 Ge(001) 上采用 MBE 生长 Ga:Ge薄膜克服了这一难题；这些薄膜与衬底保持相干，且主要含有取代态 Ga，表明锗本身可以变得具有超导性[17]。Ga:Ge/Si/Ga:Ge 三层结构中，两层 Ga:Ge 层的 Ga浓度为 17.9%，这是根据……所预期的。生长通量之间由一层薄硅层隔开，其转变温度为 3.5 K（图 1）。此后已有报道称，采用这种几何结构、完全通过分子束外延生长，并以硅层作为晶态弱连接的约瑟夫森结 [18]。

在这些浓度下，孤立掺杂剂模型不再适用。一个 Ga原子拥有另一个 Ga原子作为近邻原子的频率是多少？如果 Ga 随机占据金刚石晶格中的位点，那么至少拥有一个 Ga 近邻原子的比例，在 Ga 所占比例为 x 时将为 $1–(1–x)^4$，而在 $x = 0.01$ 时为 4%，在 $x = 0.179$ 时为 55%。相对于这一估计值，Ga近邻原子的频率以及薄膜中局部成分的变化，均尚未得到测量。Ga 分布也可能影响空穴密度。在硼掺杂金刚石中，结合二次离子质谱、输运和拉曼数据的计算表明，高浓度下会形成 B 对，且其在电学上不活跃 [19]，，因此掺杂剂分布可能改变载流子密度。在镓锗三层结构中，4.15×10^{21} 个空穴 cm^{-3} [17] 的霍尔载流子浓度对应于根据通量预期的每两个 Ga原子约一个空穴。这种差异的起源尚不清楚。Ga 的分布可能是其中一个因素。

Si 和 Ge 的表面也能支持二维电子相，从超薄铝薄膜和 Si(111) 上铅单原子层中的超导性 [20, 21] ，到吸附原子晶格中的关联相；这些关联相可能取决于衬底的载流子浓度。Si(111) 或 Ge(111) 上三分之一单层的 Sn 或 Pb 会形成三角吸附原子晶格，其表面能带狭窄，名义上半满 [22, 23]。在 Si(111) 上，Sn 晶格是莫特绝缘体；在重度硼掺杂衬底上，它会被空穴掺杂 [24] 并转变为超导态 [25]，，且有证据表明存在手性配对 [26, 27]。在 Ge(111) 上，Sn 晶格在冷却经过 210 K 附近的结构相变时仍呈金属态。每三个 Sn 原子中有一个

高于另外两个，使表面呈现出 (3×3) 周期性 [28, 29]。晶格是否会成为莫特

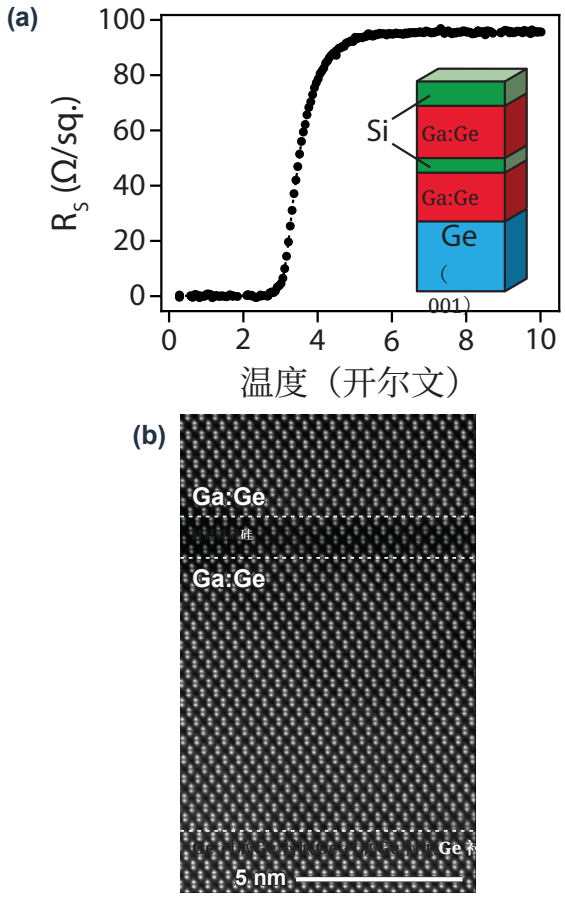


图1。外延 Ga:Ge 在 Ge(001) 上的超导性和薄膜结构。（a）Ga:Ge/Si/Ga:Ge 三层结构转变过程中的薄层电阻。插图显示了层序。（b）横截面高角环形暗场扫描透射电子显微镜（STEM）图像，显示了 Ge 衬底、两个 Ga:Ge 层和 Si 间隔层。虚线标出了界面。比例尺为 5 nm。引自 Steele 等人的图1(c)和图3(e) [17]。

绝缘体并在进一步冷却时 [30, 31] 仍保持金属性 [32, 33] 仍存在争议（第 VIC节）。由于 Ga 是体相 Ge 中特性已得到充分表征的受主，且其在 Ge(111) 上的若干位点已为人所知，因此，Ga 掺杂 Ge 是一种理想的衬底，可用于检验是否能够向关联 Sn 能带提供空穴，正如 Si 中的 B 所起的作用一样。

在硅和锗上已确定的表面位点处，镓形成三键（表III）。薄膜中的替位 Ga 具有四个近邻原子，并且是受主（第II C节）。在薄膜的生长温度下，Ga 的平衡体扩散可以忽略不计（第V节），因此，第四个近邻原子以及 Ga 分布是在生长前沿处或其正下方获得并确定的。在 Ge(111) 上，扫描隧道显微镜（STM）支持将稀释镓归属为静止原子 [34]，而 X射线驻波则确定了 Ga 位于致密 Ga 相的外层 [35]。在生长这些薄膜的 Ge(001) 上，低覆盖度下 Ga 所处的位点尚未测定，现有结果是一项计算

表 I。硅和锗的参考值。带隙为 300 K [53, 表 28.1，第 566] 页，晶格常数为室温 [54]。一个单层（ML）是体相截断表面层的原子密度。在（111）面上，一个双层包含 2 ML。Ge(111)-$c(2\times8)$上的吸附原子占据 0.25 ML，而完整的 $\sqrt{3}$ 吸附原子晶格占据三分之一单层。

数量	Si	Ge
300 K 时的间接带隙 (eV)	1.12	0.67
晶格常数 a (Å)	5.431	5.658
体相最近邻距离，$\sqrt{3}a/4$ (Å)	2.352	2.450
每个 (001) 层的原子数，1 单层 (10^{14} cm^{-2})	6.78	6.25
每个 (111) 层的原子数，1 单层 (10^{14} cm^{-2})	7.83	7.21
(001)单层台阶，$a/4$ (Å)	1.358	1.415

以及对在 400–500 ◦C[37–39] 下制备的表面的研究。

本综述汇总了关于锗表面镓的已知研究，首先从第 II 节介绍 Ge(001) 和 Ge(111)表面、它们的吸附位点，以及区分三配位镓和四配位镓的电子数。第 III节讨论 Si(001)上的镓，其中其吸附位点已得到测量[40, 41]，，以及 Ge(001)上的镓；第 IV 节讨论 Ge(001)上的吸附原子铟、锡、锑和磷，展示吸附原子何时会取代锗 [42–46]。表 II还包括铅。第 V 节考察薄膜生长前沿处的镓；第 VI 节讨论 Ge(111)上的镓和锡吸附原子晶格，并以 Si(111)上的镓作为比较 [47, 48]，；第 VII节讨论元素镓和二维镓。第VIII 节总结尚待解决的问题（表 IV）。掺杂 IV 族半导体中的配对机制，以及锗和硅中的量子器件，不在本综述的讨论范围内，相关内容已在其他文献中介绍 [6, 49, 50]。

II. 锗表面及其吸附位点

A. Ge(001)

1. 洁净表面

与 Si(001) 一样，Ge(001) 的最外层原子两两配对形成二聚体，并排列成行，如图 2（a）所示。每个二聚体都发生起伏：上方原子的悬挂键主要处于填充状态，而下方原子的悬挂键主要处于空置状态；这种起伏沿一行交替变化。相邻各行的起伏在 $p(2\times2)$ 中同相，而在$c(4\times2)$中反相。这两种重构几乎简并。在室温下，$c(4\times2)$ 畴与 (2×1) 畴共存；后者中的二聚体快速翻转，在扫描隧道显微镜图像中呈现对称性 [51, 第 2]节。Zandvliet 对洁净表面及其台阶作了详细综述 [51, 第 3.2 节和第 5 节。3], 以及第 IIIC 节介绍了 Ga 如何改变台阶。

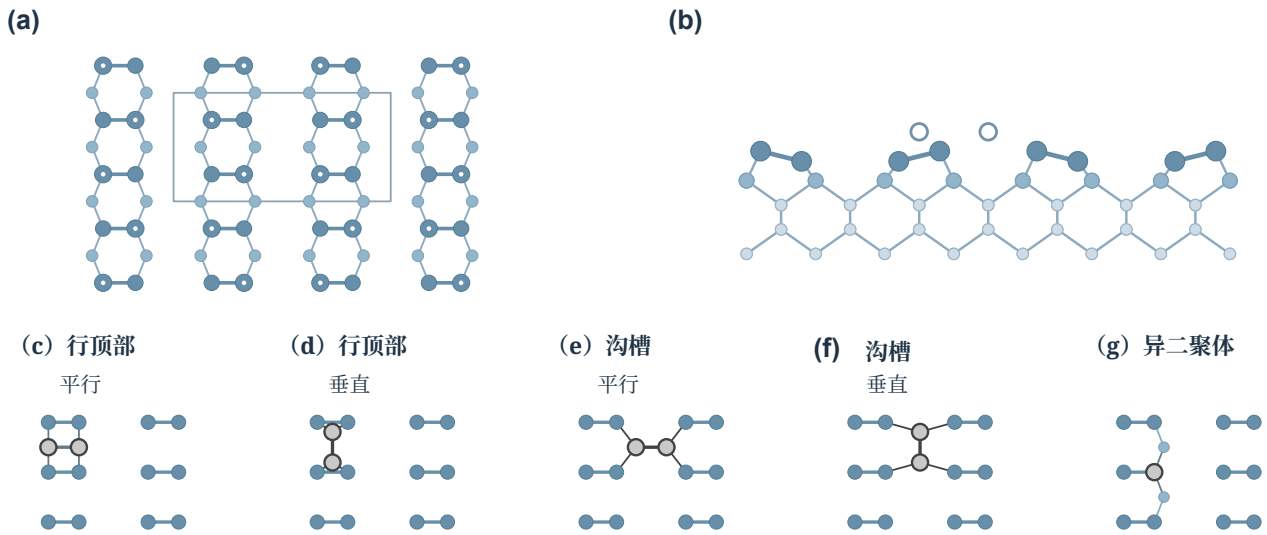


图2。Ge(001)二聚体和吸附位点。（a） $c(4\times2)$ 表面。细实线矩形勾勒出常规晶胞。在俯视图中， $[1\bar{1}0]$ 二聚体键为水平， [110] 行是垂直的。白色中心标示上层原子，二聚体沿行方向和横跨行方向以相反方向翘曲。（a、b）中的二聚体键长为2.45 Å，且 14° 倾斜角 [51]。（b）沿 [110], 的侧视图，每行显示一个前方二聚体。空心圆标示二聚体中心和沟槽中点上方下一层Ge的未占据理想位点。（c–f）四种可能的几何构型。表II 列出了分配给每种构型的体系。（c、d）行顶加成二聚体分别平行和垂直于Ge二聚体键 [52]。（e、f）沟槽加成二聚体分别平行和垂直于Ge二聚体键。（g）外层异二聚体，其中包含第二层Ge，以显示取代原子的两个背键。（c–g）中的衬底二聚体绘制为对称结构。蓝色Ge符号随深度增加而变浅：从深色外层经过第二层，直至颜色浅且带深色轮廓的更深层原子。灰色圆表示通用吸附物。粗线表示二聚体键和吸附二聚体键。细深色线表示新增或取代原子与衬底之间的键，细灰色线表示衬底键，包括（a）中的背键。外层以下的衬底Ge以及（b）中的下一层位点均处于理想体相位置， $a = 5.658$ Å。

2. 吸附位点

Ge(001) 上的吸附物要么成对加到表面上，要么取代表面二聚体中的 Ge。吸附的一对原子，即吸附二聚体，位于二聚体行顶端、Ge 二聚体上方，或位于两行之间的沟槽中、第三 Ge 层上方 [55, 56]。在这两种位置中，其键都可以平行或垂直于 Ge 二聚体键，由此得到图 2（c–f）所示的四个位点；下文中“平行”和“垂直”均按此含义使用。这些图板展示了可能的几何构型。表 II 列出了每种吸附物的归属及其依据。在 Ge(001) 上，Ge吸附二聚体既可位于二聚体行上，也可位于沟槽中[52]。取代原子则占据表面二聚体中一个 Ge 原子的位置，形成图 2（g）所示的异二聚体；被其置换出的 Ge 则进入一个吸附二聚体、一个岛或一个台阶（第 IV节）。

这些位点与下一层Ge的晶格配准不同，也就是说，它们是否延续体相晶格有所不同。下一层Ge将占据图中标出的这些位置。2(b) 中每个二聚体的中心上方以及每条沟槽的中间位置，并沿下方层的行方向形成二聚体。垂直吸附二聚体具有这种取向，可以实现晶格配准，正如一些Sn对所表现的那样[43], 而平行吸附二聚体则不能。取代原子已经占据了外层的一个晶格位点。

在低覆盖度下，最常见的成对取向在III族和V族吸附物之间有所不同（表II）。铟在Ge(001)上形成平行沟槽对，正如镓在Si(001)上形成平行沟槽对一样；而锑和磷则在行上方形成垂直沟槽对 [40–42, 45, 46]。在IV族吸附物中，锡会形成两种取向的二聚体，并且已经取代了部分二聚体中的Ge；而半单层铅相则包含位于完整Ge二聚体上方的平行沟槽对 [43, 44, 57]。随着覆盖度升高，这些二聚体会有序排列成 2×2 结构；超过0.5单层（ML，定义见表I）后，则会出现破坏Ge二聚体或重塑表面的结构 [40, 42, 57, 58]。

B. Ge(111)

1. 清洁表面

沿着 [111] 金刚石晶格是双层的堆叠，体相截断的(111)表面的每个外层原子在其双层内有三键，并有一个悬挂键[60]。吸附原子位于三个最外层原子之间的空位中，与三者成键，并保留自身的一个悬挂键。这两个空穴位见图3(a)。在 T_4 空位中，吸附原子正好位于第二层原子正上方，该原子近到足以算作弱

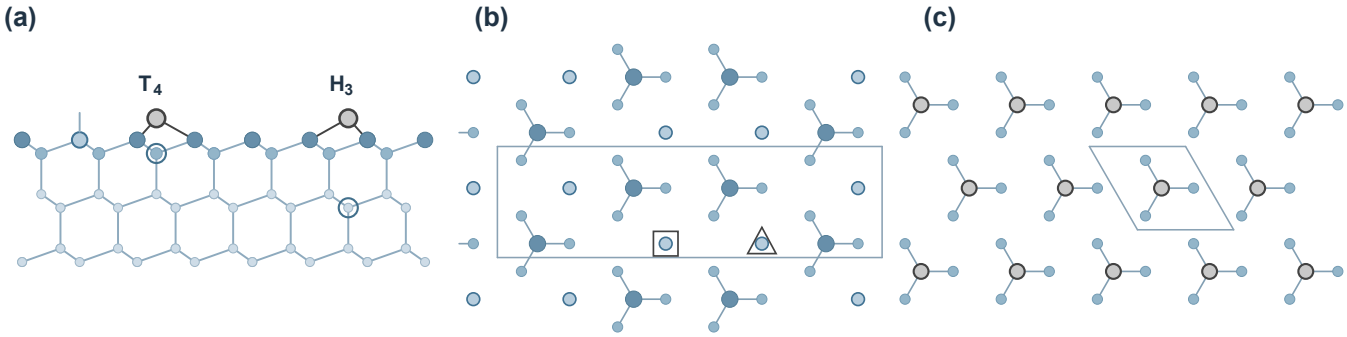


图3. Ge(111)上的位点和吸附原子晶格。（a）沿 $[01\bar{1}]$的侧视图。环形标记出 T_4 和 H_3 空穴位下方的衬底原子，分别位于第二和第四原子层。左侧的短线标记出一个静止原子悬挂键。（b）Molinàs-Mata 和 Zegenhagen 之后的 $c(2\times 8)$ 重构 [34]。矩形勾勒出一个晶胞。正方形和三角形分别标记出具有四个和三个吸附原子近邻的静止原子。（c）相同比例下的三分之一单层（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}\ R30^\circ$）吸附原子晶格，其中 T_4 勾勒出一个晶胞。在（b、c）中，水平方向为 $[\bar{2}11]$，竖直方向为 $[01\bar{1}]$。在（b、c）中，大型蓝色圆表示 Ge 吸附原子，浅色轮廓圆表示静止原子，小圆表示与吸附原子成键的外层 Ge。在（a）中，Ge 符号随深度增加而变浅，如图2所示。灰色圆表示一般吸附原子。对于 $a = 5.658$ Å，衬底绘制在理想体相位置。图（a）中的吸附原子高度为示意性表示。

第四近邻，而在 H_3 空位中，它位于第四层原子上方，外部双层 [60]内其下方空无一物。未与吸附原子成键的最外层原子保留其悬挂键，称为余原子。

退火 Ge(111) 形成图 3(b) 所示的 $c(2\times 8)$ 重构，该结构仅由吸附原子和静止原子构成。Ge 吸附原子占据 T_4 位点，覆盖度为四分之一单层（表 I），因此最外层原子中有四分之三与吸附原子成键，四分之一保留为静止原子。这样，每个 1×1 晶胞中的悬挂键数便由一个降至二分之一。吸附原子排列成行，而居中的 2×8 晶胞包含四个吸附原子和四个静止原子，由交替排列的 2×2 和 $c(4\times 2)$ 区块构成 [34, 61]。电子从吸附原子悬挂键转移到静止原子的悬挂键，因此静止原子悬挂键基本被填充，而吸附原子悬挂键基本为空 [60, 62]。Feenstra 等人通过低温下的隧穿谱学分辨出了这两种状态 [62]。在考虑针尖诱导能带弯曲后，空的吸附原子能带始于体相价带顶以上 0.5 eV 处。在低隧穿电流下，已填充的静止原子峰位于体相价带顶以下约 0.9 eV 处。因此，在负样品偏压下，STM 成像显示静止原子；在正偏压下则显示吸附原子。对于低温下的 p 型晶体，当针尖诱导能带弯曲使吸附原子态降至费米能级以下并被填充时，低于约 -2 V，成像反差会反转 [62]。高于约 300 ◦C 时，Ge(111) 会失去 $c(2\times 8)$ 有序结构，而 Ga 可在室温下稳定高温相 [63]。

相比之下，Si(111)形成了 7×7 二聚体-吸附原子-堆垛层错重构，其晶胞包含 12 个吸附原子、沿两个三角形半部边缘排列的九个二聚体，以及其中一半的一个堆垛层错 [60, 64]。这两种洁净重构都包含吸附原子和余原子，但只有 Si(111)-7×7 还会改变外部双层的堆垛和成键。因此，两个表面上的 Ga 位点是通过其下方的体晶格进行比较的，如 T_4, H_3 或外层位点，而不是通过洁净表面重构进行比较。

2. 吸附位点与吸附原子晶格

在 Ge(111) 上，本综述讨论的吸附物以单个原子的形式占据位点，或位于与 Ge 吸附原子相同的空穴位中，或取代外层中的一个原子；而 Ge(001) 上的原子对、沟槽和取向则没有对应形式。取代原子会取代一个余原子，或在较致密的吸附相中取代双层外半部的一个原子，随后与其下方的三个原子成键 [34, 35]。它占据一个晶格位点，而两种空穴位都不延续体晶格；在体晶格中，下一个原子恰好位于外层原子的正上方。

A $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 吸附原子晶格会在 Si(111) 和 Ge(111) 上形成，尽管两者清洁表面的重构不同，因为其下方只需有未重构的外部双层。若在 T_4 位点上覆盖三分之一单层的吸附原子，则每个外层原子都会与一个吸附原子成键，如图 3(c) 所示。此时不再有余原子，唯一的悬挂键属于吸附原子，每三个 1×1 晶胞对应一个。三分之一单层的 Sn 或 Pb 会在 Ge(111) 上形成这种晶格，而 Sn 也会在 Si(111) 上形成这种晶格 [22, 24, 29, 65]。Ga 会在 Si(111) 上形成T_4 这种晶格 [47, 48], ，但尚未有报道称 Ge(111) 上存在相应的三分之一单层 Ga 吸附原子晶格 [63] (第 VIA节)。

在 Ge(111) 上形成晶格之前，Ge 吸附原子

表 II. 从低温下的低覆盖度到更高覆盖度或退火后的镓及其他吸附物在 Ge(001) 上的结构，以及位移锗的去向和支持各项结果的证据。面板字母对应图 2中的几何构型。平行和垂直表示吸附原子键相对于基底二聚体键的方向。罗马数字表示元素周期表族。XSW，X射线驻波；DFT，密度泛函理论；LEED 和 RHEED，低能电子衍射和反射式高能电子衍射。

	低覆盖度、低温	更高覆盖度或退火后	位移锗	证据
镓 (III)	稀释位点未确定于 Ge(001)上。在 Si(001)上，测得的平行沟槽对 (e)，其中 2×2 阶次为 0.3 单层	在 Ge(001) 上，密度泛函理论更倾向于 (e)，而非 (f)，形成有序的 2×2 半单层；约 0.5 单层在 400–500 °C 下沉积会将双层台阶转变为单层台阶；在接近 500 °C 的温度下退火后，7×5.5 0.3–1 ML的丘状结构得以保留，且仅有（2×1）低能电子衍射低于0.3 ML	据推测，锗二聚体位于丘顶，其起源尚未确定	硅：X射线驻波、扫描隧道显微镜和密度泛函理论。锗：密度泛函理论；台阶来自反射式高能电子衍射；丘状结构来自扫描隧道显微镜和成键规则 [36–38, 40, 41]
铟（III）	二维岛中的平行沟槽对 (e)二维岛从 0.03 单层	高于 200 ◦C 时，混合铟–锗 3×4 和 4×4 单元 (7×4)，最高可达 0.5 单层；接近 1 单层时，5×4 然后 {103}个晶面，温度为 350–500 ◦C	每个混合晶胞含四个锗原子；在约 200 ◦C 时出现在岛上，在台阶处则出现在约 400 °C 向台阶处或进入混合的吸附二聚体	正偏压下的扫描隧道显微镜及♀♀♀♀♀♀负样品偏压和密度泛函理论；来自岛状区域的量面积 [42, 58]
四价锡	在室温下，扫描隧道显微镜可分辨沿⟨310⟩方向的链和⟨110⟩，归类为平行沟槽二聚体（e）；外延三聚体有一个垂直行顶和两个垂直沟槽二聚体（d、f）。锡–锗异二聚体（g）也会形成	147 ◦C 后异二聚体增多；在 1.24 单层时，第一层已闭合（< 2% 锗），而更高层已经开始形成	正偏压下的扫描隧道显微镜及♀♀♀♀♀♀负样品偏压和密度泛函理论；混合吸附二聚体 a一种可能的构型 [43, 44, 59]	
铅（IV）	未报道	0.5 ML：平行沟槽对（e）覆盖在完整的锗二聚体上。0.75 ML：c（4×8）与铅二聚体链，以及一半的锗二聚体断裂	在（2×2）中无层；未报告更高覆盖度	偏压依赖扫描隧道显微镜和密度泛函理论 [57]
锑（V）	垂直行顶锑$_2$（d），含有锑$_4$ 团簇和平面四聚体，处于室温	掺入顶层自247 ◦C；凹坑和锗岛在 417◦C 之后	锗岛；计算结果表明交换有利仅当锗处于体相能量之后形成细长岛	占据态扫描隧道显微镜和密度泛函理论 [45]
P（V）	接近 100 °C，主要行顶特征归属于垂直 P_2 (d，86%)；次要行顶特征暂定归属于平行磷$_2$ (c，11%)	在 250 ◦C 下处理 1 秒，得到锗–磷异二聚体（g）；接近 1 单层，5 分钟在 360 ◦C 下处理，得到平行磷–磷二聚体	250 ◦C；单层360 ◦C 后的台阶	正偏压和负样品偏压，通过与.....类比进行指认 P/Si(001) [46]

的 $c(2 \times 8)$ 晶胞必须离开其位置，而室温沉积后进行短暂退火即可，Pb 的退火温度约为 250 ◦C [65]，Sn 的退火温度约为 290 ◦C [66]。在 Si(111) 上，还必须去除 7×7 晶胞中的二聚体和堆垛层错；锡晶格则在约 700 ◦C 下退火 [66]。部分 Ge 会留在吸附原子晶格中，取代 Sn [67]，；Pb 覆盖量低于三分之一单层时，会形成马赛克相，其中 Ge 取代缺失的 Pb [68]。在锡晶格中，这些 Ge 原子会钉扎(3×3)序（第VIC节）。

C. 电子计数

对于具有三个共价键的镓，形式电子计数将一个镓价电子分配给每个键。这样，悬挂键轨道名义上为空[60]。其实际占位取决于与衬底态的杂化以及费米能级。例如，在 Si(001) 上，隧穿谱学分辨出一个归属于镓原子对的空态（第 IIIA 节）。在几何结构允许的情况下，三配位镓会向平面成键构型弛豫，正如致密 Ge(111) 相中的替位镓一样 [35, 60]。在 Ge(001) 上的一个镓原子对中，两个 Ga原子及其成键的四个锗原子共提供十个电子，按此计数足以填满五个成键态 [55, 60]。具有相同配位数的锡或铅原子会在其悬挂轨道中保留一个电子，这正是 $\sqrt{3}$ 吸附原子晶格名义上半填充能带的起源；而三配位锑或磷则保留一个孤对电子 [23, 60]。在 Ge 中的四配位替位点上，镓比其所取代的锗少提供一个电子。孤立的镓受主电离时，会在价带中留下一个空穴。三配位表面位点不存在这种单电子亏缺

在其键中。

III. Si(001)和Ge(001)上的镓

A. 用于比较的Si(001)上的镓

在 Si(001) 上——这是唯一测量过镓位点的 (001)表面——低覆盖度下的镓会在衬底二聚体行之间的沟槽中形成吸附二聚体，其 Ga–Ga键平行于 Si二聚体键 [40, 41, 55]。X射线驻波（XSW）利用布拉格反射形成的驻波，测量选定元素相对于一组体晶格面的高度；结合不同反射即可确定其横向位点。对于室温表面，在平均 0.3 ML 镓及 2×2 有序结构下，XSW 得到 Ga–Ga间距为 2.58 ± 0.04 Å [40]。在正、负样品偏压下，扫描隧道显微镜均能将这些原子对定位在衬底二聚体行上[41], , 如图 4(a) 所示；密度泛函理论（DFT）则表明，平行对的能量低于垂直对 [55]。每个镓与硅形成两个键，并与其配对原子形成一个键（第 IIC 节）；隧穿谱学显示，镓的剩余轨道对应一个空态 [41],，这就是 Si(001) 上三配位镓的扫描隧道显微镜特征。

这些对并不会保持孤立，而是排列成与衬底二聚体行垂直的行，在接近半单层 2×2 处堆积成完整的层 [36, 69, 70]。短行占主导地位。在生长模型中，镓只能在已有行的端部附着，而新行则继续在缺陷处和开放台面上成核[71, 72]。针对Al/Si(001)的计算表明，在行端部加入一对原子会形成新的反应性端部，因此各行通过在端部附着而生长 [56]。

B. Ge(001)上的镓对计算

在Takeuchi针对Ge(001)上有序半单层镓进行的密度泛函理论计算中，平行沟槽对[图 2(e)] 的能量低于垂直对[图 2(f)]，每对低 [36]0.63 eV。铝和铟对应的差值分别为 0.65和0.37 eV。垂直对会将其成键的Ge二聚体从计算得到的2.47 Å拉伸至2.94 Å，而平行对为2.59 Å；Takeuchi将能量差归因于Ge二聚体的这种减弱 [36]。在Si(001)上，密度泛函理论也给出相同的顺序，但差值更大，为每对1.32 eV [55]。平行取向正是铟在Ge(001)上所采用的取向 [42]。

该计算未涉及孤立对、位于一排顶端的Ga，或取代Ge二聚体中原子的Ga [36]。它所偏好的平行对与下一层Ge并未晶格配准，而能量更高的垂直对则位于下一层二聚体应处的位置（第IIA2节）。因此，作为平行对埋入的Ga不会位于晶格位点上，并且在Ga成为取代态之前，该对必须重新排列。尚无扫描隧道显微镜研究定位Ge(001)上的Ga在低覆盖度下的位置，因此稀释镓的位置尚未通过实验确定。

C. 镓诱导的 Ge(001) 台阶变化

台阶边缘处的原子比台面上的原子具有更低的配位数，是吸附物附着的天然位点；镓会改变 Ge(001) 和 Si(001) 的台阶结构。洁净的偏切 Ge(001) 在较小偏切角下具有单层台阶，而在超过 5–6° [51, 秒时则主要为双层台阶。见第 3.2 节和第 5.3] 节。在偏切角为5°的 Ge(001) 上，沉积镓之前，反射式高能电子衍射（RHEED）显示为双层台阶 [37]。在该表面上，于 400–500 ◦C 下沉积约半个单层的镓，会将双层台阶转变为单层台阶 [37]。该表面是生长在砷化镓(001)上的锗薄膜；沿台阶边缘进行的 RHEED 测量显示，台阶高度从 $a/2$ 减半至 $a/4$，而单独暴露于砷$_4$ 则使双层台阶保持不变 [37]。台阶转变仅在 0.5 ML 时进行了考察，因此尚不清楚开始发生转变的覆盖度。

在倾斜角为 4°的偏斜 Si(001) 上，Nogami 等人通过扫描隧道显微镜 [73]观察到了相同的变化。室温下沉积的镓不会改变双层台阶。在沉积后或于 450 ◦C 退火后，双层台阶会发生扭折或分裂成单层台阶；随着 Ga 剂量从低于 0.1 ML 增加，这种现象越来越明显。当剂量达到 0.4 ML 时，许多台阶已经分裂，且 2×2 镓原子对阵列覆盖了大部分台面。在低于 0.1 ML 时，台面上看不到镓，Nogami 等人推测镓被台阶边缘吸收。在取向良好的 Si(001) 上，退火后的镓不会影响单层台阶 [73]。

D. 退火后的 7×5.5 相及其提出的模型

退火后的亚单层 Ga 将 Ge(001) 重构为单一相，已有三项研究对此进行了报道 [37–39], , 而且这是唯一一种有人提出 Ga 占据 Ge(001) 取代位的结构。Ji 等人将其列为缓慢脱附退火后的（7×7）低能电子衍射（LEED）图样，并指出，与 In 不同，Ga 不会使 Ge(001) 形成晶面<样式 id='4'>{</样式>103<样式 id='6'>} </样式> [39]。Gutakovsky 等人在约 1 ML Ga [37], 沉积后，于偏偏和取向良好的 Ge(001) 上观察到（7×7）反射式高能电子衍射图样，这可能是同一相。Gai 等人通过低能电子衍射表明该结构是非公度的，并通过扫描隧道显微镜发现，它由长度为七个衬底晶格单元、宽度为五或六个衬底晶格单元的矩形丘组成；这些矩形丘排列成笔直的行，行间由深沟槽分隔，如图 <样式 id='11'>4</样式>（b）所示。他们将其认定为 Ji 等人的（7×7）[38]。沉积 1 ML 或更多 Ga 后，在约 500 <样式 id='15'>◦ </样式>C 附近处理约十分钟，这种结构是保留覆盖度在 0.3 至 1 ML 之间时唯一存在的重构，并且与 Gai 等人归因于过量 Ga 的岛共存 [38]。保留少于约 0.3 ML 的表面只显示洁净 Ge(001) 的（2×1）低能电子衍射图样

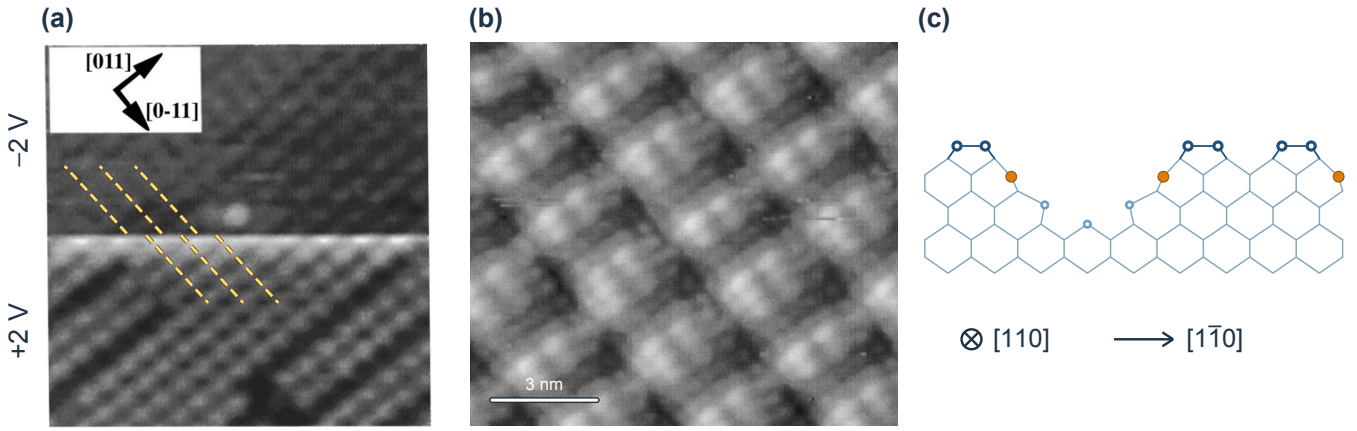


图1. Si(001)和Ge(001)上的镓。(a) 2×2 Ga/Si(001)表面的扫描隧道显微镜图像。扫描过程中途将样品偏压从 -2.0 V（上半部分）切换为 $+2.0$ V（下半部分），电流为1.0 nA。虚线标出每个半部中的三条相邻二聚体行。下方的一组经过示意性偏移，以显示Sakama等人报道的沿硅二聚体行的半周期位移。引自Sakama等人的图1(a) [41]。(b) 退火后 7×5.5 Ga/Ge(001)相的空态扫描隧道显微镜图像（1.4 V，1.0 nA），显示被深沟槽隔开的丘状结构行。(c) Gai等人提出的结构中一条深沟槽的剖面。在所绘出的畴中，$[1\bar{1}0]$ 沿顶部的锗二聚体键指向右侧，[110] 指向纸面内。橙色圆圈表示替位镓，空心中心表示带有悬挂键的锗原子。镓的位置由所提出的成键几何结构推导得出。扫描隧道显微镜图像引自Gai等人的图3(d) [38]；剖面图根据其图4(b)重绘。

洁净 Ge(001) [38],，因此无法确定这些 Ga 是位于无序对中、台阶处，还是表面下方。

Gai 等人将四个或六个Ge二聚体置于每个丘状结构顶部，并在其下方的取代位和添加位置放置Ga原子；每个Ga原子形成三个sp^2型键，且不保留悬挂键 [38]。图4(c)展示了深沟槽处提出的结构模型。该模型旨在符合该团队根据其对硅和锗上III族金属的低能电子衍射、俄歇电子能谱和扫描隧道显微镜研究总结出的规则。按照这些规则，金属原子形成sp^2型键；只有在取代位上不会产生拉应力时才占据取代位，只有在添加位置不会产生拉应力时才占据添加位置；并在表面留下若干悬挂键以缓解应力 [38, 39]。该团队将其Ga/Ge(113)结构列为符合这些规则的结构 [39, 74]。假设 7×5和 7×6 丘状结构数量相同，该模型每个 1×1 晶胞含有0.39 ML的镓和0.6个悬挂键，而洁净Ge(001)每个晶胞有一个悬挂键 [38]。由于岛中容纳了部分镓，保留的覆盖度未必等于丘状结构中的镓含量。

该模型与扫描隧道显微镜中观察到的特征相符，即丘状结构的轮廓；通过混合宽度为五个和六个单元的丘状结构，模型还得出平均周期为 5.5 [38]。模型将 STM 衬度视为形貌，并依据成键规则判定元素，因为正如 Gai 等人所指出的，扫描隧道显微镜无法识别成像原子的元素 [38]。该模型尚未经过弛豫，也未通过密度泛函理论进行检验。

E. Gaon (001)表面的聚集

超导薄膜生长于 95–150 ∘C [17,补充图 S3],，而关于 Si(001) 或 Ge(001) 上镓的所有结果均非在该温度范围内获得。Ge(001) 上的实验是在 400–500 ∘C（第 III C 节和 IIID节）制备的表面上进行的。对于在这些更高温度下形成的 7×5.5 丘状结构，所提出的模型将镓置于三重配位位点。薄膜中的镓为四配位。

在这些实验中，只要 Ga 能够移动，它就会聚集成行和 2×2 Si(001) 上的畴 [41, 69, 71],；按照 Nogami 等人的解释，在偏切 Si(001) 的台阶边缘聚集 [73],；在退火后的 Ge(001) 上则形成丘状结构和岛 [38]。铟也会从 0.03 单层起，在 Ge(001) 上形成由成对原子组成的二维岛 [42]。这种聚集会使未达到饱和覆盖度的静态层中，各行、畴和岛的成分分布不均。在每一对中，Ga 原子已经有一个 Ga 邻居。这一对必须重新排列，其原子才能占据替位点（第 IIIB节），因此表面观测结果无法确定薄膜中的邻居统计情况。对于薄膜而言，参照仍是随机合金：在 Ga 含量为 17.9% 时，其中 55% 的 Ga 原子有一个 Ga 邻居（第I节）。如果 Ga 在生长温度下也以相同方式在 Ge(001) 上聚集，那么类比而言，薄膜中可能会存在局部富镓区域。

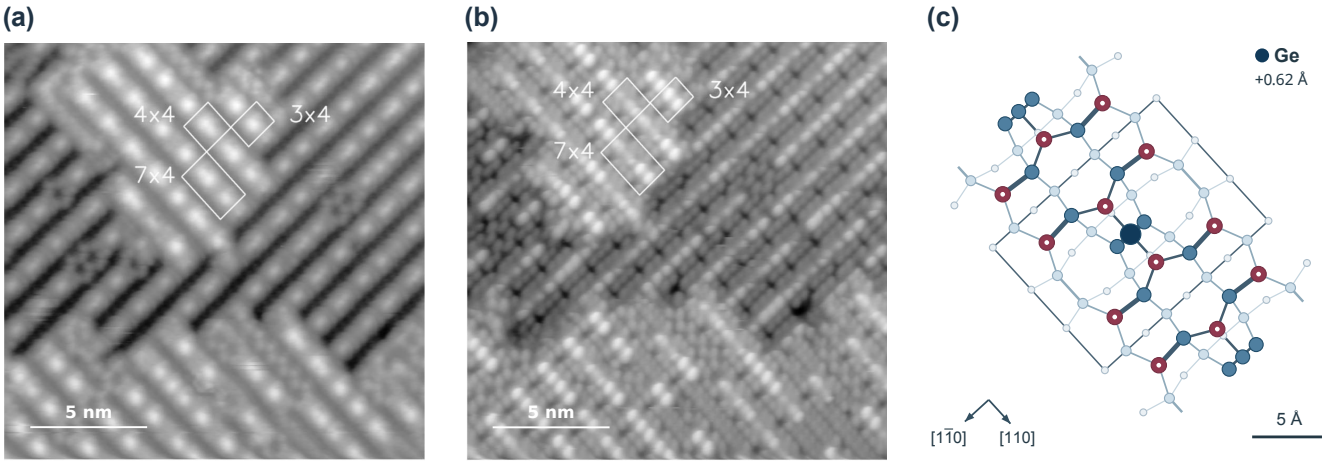


图5. Ge(001)上的铟–锗混合单元。（a、b）同一区域的扫描隧道显微镜图像，分别在 -1.8 和 $+1.8$ V样品偏压、0.9 nA条件下获得。轮廓线标出了 3×4、 4×4 和 7×4 晶胞。比例尺为5 nm。（c）Falkenberg 等人的表I和表II中弛豫后 3×4 结构的俯视图。 [58]轮廓线标出的晶胞，其取向与（a）中的 3×4 晶胞相同。沿二聚体行方向，在两端各显示半个相邻晶胞。中心为白色的酒红色圆表示铟。外层 Ge 为蓝色，下方两层锗层的颜色依次变浅。粗键表示表面二聚体，包括铟–锗混合二聚体。二聚体行之间的大型深色锗原子位于其两个铟近邻原子上方0.62 Å处，并产生占据态峰值。比例尺为5 Å。扫描隧道显微镜图像引自 Falkenberg 等人，图1（a、b） [58]。

IV. Ge(001)上的其他吸附物：取代与位移锗

从生长表面到薄膜的过程中，Ga 必须从吸附原子转变为替位原子，而目前尚未观察到 Ga 在 Ge(001) 上发生这种转变。人们已追踪了来自 III、IV 和 V 族的铟、锡、锑和磷的这一过程（表II）。

A. 铟（III族）：混合铟–锗单元与锗释放

铟是继镓之后的下一个III族元素，也是与镓最为相似的吸附原子；在 Ge(001) 上，对铟的研究比对镓更为深入。扫描隧道显微镜研究了从 0.03 单层到约一个单层的铟，涵盖室温条件和退火后状态；退火后的结构则通过密度泛函理论进行了建模 [42, 58]。退火后的铟结构不同于镓形成的 7×5.5 相（第IIID节）。

室温下，铟会形成平行沟槽对（第 II A2 节）。在高于 200 ◦C 的温度下退火，会使其转变为铟–锗混合单元，包含 3×4 和 4×4 个晶胞，如图 5(a,b) [42, 58]所示。经弛豫的模型与正、负样品偏压下的扫描隧道显微镜图像相匹配；模型中，铟位于两个 Ge二聚体中，行间则有一个铟–锗–铟基团。该基团的中心锗原子形成了 3×4 单元[图 5(c)] [58]的占据态峰值。若将位移锗的能量设为体相 Ge 的能量，则铟–锗混合单元的能量比成对沟槽层低 0.07 eV/ 1×1 晶胞。Falkenberg 等人得出结论：成对沟槽层处于亚稳态；它之所以首先形成，是因为这样可以保持 Ge二聚体完整，且不会使任何锗原子发生位移 [58]。

根据退火前计数的铟对以及退火后新生锗岛的面积，Falkenberg 等人估算每个铟–锗混合单元会释放四个锗原子，而弛豫模型中则为五个或六个 [42, 58]。在接近 200 ◦C 的温度下退火后，位移锗会形成台面岛。在接近 400 ◦C 的温度下退火后，台面岛消失，而铟–锗混合单元的密度保持不变。Falkenberg 等人对此的解释是，只有在较高温度下，锗才会到达台阶 [42]。

B. 锡（IV族）：室温沉积过程中的取代

锡是表中唯一一种无需退火即可替代锗的吸附原子II 。在室温沉积过程中，一些锡原子会直接进入表面，每个锡原子取代二聚体中的一个锗原子，形成锡–锗异核二聚体，并释放出该锗原子 [43, 44, 59]。由于锗锡合金在光电子学领域具有应用价值，该体系受到了密切研究；根据应变的不同，当锡组分约为 10% 时，锗锡合金会成为直接带隙半导体 [75]。Cao 等人利用基于密度泛函理论能量的蒙特卡洛抽样发现，锗–锡体系中的少数组分会避开同类原子的最近邻 [76]。在 300 K 下，Ge 中的每个锡原子$_{0.75}$Sn$_{0.25}$ 平均拥有 0.33 ± 0.02个锡最近邻，而随机合金中则为一个。硅$_{0.75}$锗$_{0.25}$ 仍接近随机分布。作者将这种差异归因于锗与 α锡之间 14% 的晶格失配。在锡含量为 12.5% 时，计入短程有序会使计算得到的直接带隙提高约 0.1 eV，并改善与实验结果的一致性。在锡含量最高达 12.4% 的薄膜中，Gencarelli 等人分辨出了第二壳层锡

通过扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS）进行测定。四个样品还显示出微弱的第一近邻壳层锡–锡贡献 [77]。他们将第二壳层趋势解释为随机合金的证据。Cao 等人指出，第一近邻壳层锡对的稀少与短程有序相一致 [76]。掺杂剂如何分布对于 Ge 中的镓而言同样是一个悬而未决的问题（第 I 节）。针对检测锗 – 锡中短程有序的 STM 研究已经开始，研究对象是采用 MBE 在 180 ◦C [78] 生长的薄膜。

Tomatsu等人首先在衬底二聚体位置发现了对比度异常的二聚体；在沉积 0.07 ML 锡后，其数量不足 0.01 ML，而在 147 ◦C 退火后数量有所增加 [43]。随后，他们在 80 K 下用扫描隧道显微镜针尖反转一行中二聚体的倾斜角，证明这些是 Sn–Ge 异核二聚体。反转倾斜角后，二聚体的表观高度发生变化；如果二聚体由两个相同原子组成，表观高度则不会改变 [59]。在他们的密度泛函理论计算中，锡为上方原子的异二聚体比锡为下方原子的异二聚体稳定 0.06 eV；而锡位于第二层时稳定性低 0.12 eV，因此锡会留在外层。两种倾斜构型在电子性质上也有所不同。锡为下方原子时，异二聚体会反射表面空带中的电子；该能带沿二聚体行延伸并形成驻波。锡为上方原子时，电子几乎不受散射地通过。

Hofmann等人将这项研究扩展到四种覆盖度，从 0.01到1.24 ML；此时第一层锡已覆盖完整，且部分材料已占据第二层，偶尔还会占据第三层。他们将正、负样品偏压下的图像与密度泛函理论模拟进行了比较[44]。在二聚体位置的微弱突起中，93%是上方原子为锡的异二聚体；要将它们与带氢的锗二聚体区分开来，需要结合正、负偏压下的图像。释放出的锗要么到达台阶，要么并入吸附层。弛豫后的Sn– Sn和Ge–Ge吸附二聚体都能同样好地再现观测到的形貌，因此，吸附二聚体的形状无法确定其元素组成。只有在部分相邻吸附二聚体同时含有两种元素时，才能再现它们之间空态亮度的差异；Hofmann等人提出，这类混合吸附二聚体可能是容纳释放出的锗的一种构型。他们估计，已覆盖完整的第一层中锗含量低于2%，并指出，室温下的交换会限制Ge/Sn界面能够形成的陡峭程度 [44]。

C. Sb和P（第五族）：退火时的交换

锑和磷是锗中的第五族施主，对应于第三族受主Ga和In。二者均以成对形式吸附在二聚体行顶部，并且仅在退火时取代锗（表 II）。

在 Martínez-Guerra 等人的计算中，Sb 二聚体是否取代 Ge 表面二聚体，取决于位移锗的去向 [45]。当位移锗处于体相能量状态，即它已并入一个台阶时，每个 Sb 的交换可获利 0.19 eV。当 Ge 留在台面上形成吸附二聚体时，吸附的 Sb 二聚体每个 Sb 可获利 0.05 eV。在 Si(001) 上，即使采用体相参照，同样的交换每个 Sb 仍需付出 0.13 eV 的能量，因此两种表面在交换是否有利这一点上存在差异 [45]。在 417 °C 退火后会形成凹坑和锗岛，Martínez-Guerra 等人据此认为这支持体相参照 [45]。交换势垒尚未计算。

Schofield 等人在Si(001)中实现了单个磷施主的精确定位 [79], ，这是朝向Si中施主自旋量子比特迈出的一步 [50]。该工作推动了对Ge(001)上磷的研究 [46, 80]。在Ge(001)上，磷以完整的P_2 形式吸附，温度接近100 ◦C。250 ◦C下进行1 秒退火，会将磷二聚体转化为锗–磷异二聚体，而位移锗则形成细长岛。在约一个单层覆盖度下，经过360 ◦C下的5 分钟退火，位移锗会到达单层台阶 [46]。对于铟，同样会先出现台面岛，而锗则在更高温退火后到达台阶（第 IVA节）。Mattoni 等人还发现，载流子仅在浓度约为 $10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$ （0.16 ML）以下时才能完全活化，并提出间距更近的磷会形成不提供电子的磷–磷二聚体 [46]。所提出的磷–磷二聚体可能是金刚石中非活性硼对的表面对应物（第 I节）。

D. 交换与位移锗的命运

薄膜的生长温度为 95–150 ◦C，介于其他吸附物的两种行为之间。铟、锑和磷在室温或接近 100 ◦C 时仍以吸附对的形式存在，只有在 200–250 ◦C 或更高温度退火时才会取代锗；而锡在室温沉积过程中就会取代部分锗 [43, 45, 46, 58]。对于镓，交换开始的温度既未经过测量，也未经过计算（见第 IIIB节）。交换起始只与在完整层中取代锗的镓有关，与在台阶处或不完整层内捕获的镓无关（见第 V节）。对于铟、锑和磷，首次观察到交换证据时，台面上也同时出现了锗岛。这些观察尚无法判定，交换势垒还是被置换锗的迁移率决定了起始温度。

发生交换后，除了第 IIIE 节所述的聚集现象外，还会导致两种元素分布不均。铟集中在混合单元中，每个单元含有 0.5 个铟 1×1；铟、锑和磷释放出的锗会聚集在台面岛中，而锡释放出的锗可能留在吸附层中 [44–46, 58]。

在交换开始后的 Ge(001) 表面上，仅凭扫描隧道显微镜无法统计镓原子的数量。在凸起结构中可以看到位移锗，它表现为铟 3×4 单元的占据态峰值，并且按照 Hofmann等人提出的构型，也出现在锡吸附二聚体中 [44, 58]。三重配位的镓具有自身的扫描隧道显微镜特征（第 IIIA 和VIA节），但在表面下方获得第四近邻的镓可能完全不显示任何特征。因此，需要进行元素特异性

表 III. (001)和(111)表面上的 Ga 位点，最后一行为完整薄膜，以供比较。测量得出表示元素特异性位置或局部环境；证据支持表示基于扫描隧道显微镜、衍射或计算作出的指认，且未进行元素特异性测量；模型预测表示提出或计算得出的占位。未确定表示尚未指认任何位点。对于表面各行，配位指覆盖生长前的 Ga。

表面或 film	位点及制备	主要配位	证据级别
Si(001)	平行添加的Ga原子对；室温 2×2 制备	两个Si键加上Ga配对原子	测量/支持：Ga特异性X射线驻波，扫描隧道显微镜、隧穿谱学和计算 [40, 41, 55]
Ge(001)	有序半单层中的平行对 2×2 计算	两个Ge键加上弛豫对模型中的Ga配对原子	建模：有序半单层的密度泛函理论计算层，以 Ga/Si 和 In/Ge 作为类比；未测量稀释位点 [36]
Ge(001)	双层向单层台阶的转变，约为 0.5 ML，位于 400–500 ∘C	未确定	未确定：通过以下方式观察到台阶变化反射式高能电子衍射；台阶处的 Ga 位点未知 [37]
Ge(001)	退火后的 7×5.5 丘状结构重构，保留0.3–1单层	其中的三重配位位点提出的丘状模型，其中包含 0.39 单层镓	建模：局部 Ga 占位源自成键规则；丘形形貌由扫描隧道显微镜观察到 [38]
Si(111)	T_4 吸附原子处于三分之一单层 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 晶格	三个Si键	测量：X射线驻波；扫描隧道显微镜 [47, 48]
Si(111)	6.3×6.3中的外半层取代相，约0.8 ML	三个 Si键	测量：X射线驻波 [47, 48]
Si(111)	外层取代发生在约在 470∘C 下生长的半个锗双层在 T_4 晶格上，形成富镓的小型畴	三键	测量：X射线驻波 [47]
Ge(111)	$c(2\times8)$中的静止原子替位，最高达到 0.05单层，或来自掺杂晶体	三个Ge键	支持：正负偏压下的STM样品偏压 [34]
Ge(111)	钉扎Ge吸附原子（2×2）畴	未确定	模型化：提出 Ga 占位 [63, 81, 82]
Ge(111)	在 γ and 中进行外层取代 β 畴，0.7–0.8 ML	之后形成三个 Ge 键向内弛豫	测量/支持：来自 X 射线驻波的 Ga 高度处于 γ 相，结合密度泛函理论和扫描隧道显微镜研究畴 [35, 81, 83, 84]
Ga:Ge薄膜 在 Ge(001) 上	在分子束外延薄膜中生长的替位 Ga 在 95–150 ℃ 下	四个键	测量结果：Ga K-边扩展 X 射线吸收精细结构；Ga 分布未确定 [17]

测量，并将其与图像结合起来。

在室温下，Sugimoto 等人使用非接触式原子力显微镜（AFM）识别 Si(111) 上的单个原子 [85]。他们使用同一个针尖顶端，测量每种元素上方的最大吸引短程力，并将其除以 Si 上的力。不同针尖之间的比值变化很小，平均而言，Sn 为 0.77 ± 0.02，Pb 为 0.59 ± 0.03，In 为 0.72 ± 0.04。在已知组成的表面上进行校准后，他们得以在一种仅凭形貌衬度难以判别的表面合金中，逐个区分 Si、Sn 和 Pb 原子。将该方法应用于 Ge 上的 Ga，则需要进行专门的校准。

V. 生长前沿的镓

分子束外延是首种能够制备不含离子注入薄膜中所见富镓析出物的超导 Ga:Ge 薄膜的方法 [17]。离子注入会使该层非晶化，随后必须重新生长；即使采用背面闪光灯退火获得的单晶层，其转变温度接近 0.4 K，也无法排除电子显微镜分辨率以下的 Ga 团簇[12]。化学气相沉积（CVD）也能得到超掺杂锗 [14, 15],，Ga浓度最高可达 2.7×10^{20} Ga cm^{-3}，这是首份报告中的数值 [14],，比 MBE 薄膜的 Ga浓度低一个数量级以上。MBE 薄膜通过在 Ge(001) 上共沉积 Ga 和 Ge 制备，最高转变温度出现在生长温度为 95–150 ℃ [17, 补充图 S3]。完整薄膜中未发现富 Ga 相。X射线散射和拉曼光谱均未检测到富 Ga 相；截面成分图显示，在其分辨率范围内 Ga 分布均匀；而 Ga K边 EXAFS 最符合替位 Ga 的情况 [图 6(c)] [17]。Ga 和 Ge 的原子序数相差 1，且具有相似的扩展X射线吸收精细结构背散射振幅和相位。拟合结果确定了替位环境，但无法可靠地区分第一近邻壳层中的 Ga 和 Ge。Ga 和 Ge

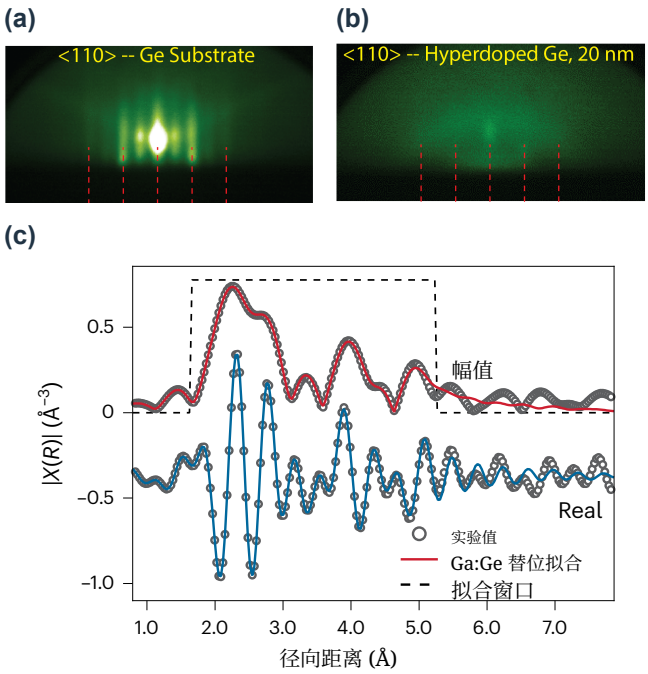


图6. Ga:Ge 生长前沿及掺入的 Ga 的局部环境。(a,b) 在沉积前以及 Ga:Ge 生长结束时（Si 覆盖层形成前），沿⟨110⟩ 方向采集的 Ge(001) 衬底反射式高能电子衍射图样。(b) 中，漫散射环叠加在减弱的晶体衍射图样上。Steele 等人认为该散射环源自浮动 Ga 层。(c) 完整薄膜中 Ga K边扩展 X 射线吸收精细结构的相位校正傅里叶变换。上方曲线显示幅值，下方曲线显示实部，并在垂直方向上作了偏移。圆圈表示测量值，实线表示替位 Ga 拟合，虚线框标出拟合窗口。引自补充图 S2(a,e) 及 Steele 等人的图 2(c)。 [17]。

原子柱在高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像中也呈现几乎相同的衬度。Sn 与 Ge 的原子序数相差较大（18），因此在 EXAFS 中可以区分二者的贡献（第IVB节）。

生长者将生长过程中反射式高能电子衍射图样中出现的漫散射环归因于漂浮在生长前沿上的一层镓 [图6(a,b)]。[17, 补充图 S2]。漫散射环表明该层存在无序，这一层在生长过程中充当镓储库。反射式高能电子衍射无法分辨该层中的镓含量，也无法揭示镓离开该层的方式。

在生长温度下，Ga 在 Ge 中的体扩散可以忽略不计。这一结论基于 Södervall 等人在 Ge 单晶中于 554–916 °C 进行的测量。他们采用二次离子质谱对 Ga 进行剖析，发现其符合阿伦尼乌斯定律，活化焓为 319.5 ± 3.4 kJ mol^{-1}，即 3.31 eV [86]。这些数据描述的是 Ga 在晶态锗中的平衡扩散，测量温度比生长温度高出约 400 °C。生长前沿处于非平衡状态，因此这些数据无法说明 Ga 在被覆盖之前会在表面或其下方的第一层中移动多远。若活化焓如此之高，那么在 150 ◦C 下生长时，平衡扩散导致埋入的 Ga 移动的距离可以忽略不计。由于完整薄膜中的 Ga 处于替位位置，Ga 必定是在生长前沿处或附近被纳入，并在那里确定其分布。

掺杂剂是留在推进的表面，还是被埋在原处，取决于元素种类和温度；早期关于分子束外延过程中偏析的研究已证实这一点。Jorke 研究了在 Si(001) 上进行分子束外延时锑的偏析 [87]，；Nützel 和 Abstreiter 则在一个模型中将偏析与表面扩散联系起来，该模型能够解释有关硅、锗和砷化镓表面的数据 [88]。对于锗中的镓，Kesan 等人发现，在 Ge(001) 上于 450–550 ◦°C进行分子束外延时，镓会偏析至生长前沿，并逐渐掺入材料中 [89]。随后，Strohbeen 等人发现，分子束外延生长镓超高掺杂锗时，偏析取决于生长条件 [16]，；而在 400 ◦°C以下，采用氢化物化学气相沉积生长的 Ga 掺杂 Ge 不会在表面积累镓 [15]。在 Ge(001) 上由 PH_3 形成的 P δ层，在最高 460 ◦°C的锗覆盖层生长条件下，其界面锐度仍保持在二次离子质谱的深度分辨率范围内 [90]。

生长表面上携带镓层，在其他体系中已有先例。在氮化镓上，它充当表面活性剂（第VII节）；在 300 ◦C 下，于 Si(111) 上进行硅同质外延时，吸附的镓会减少缺陷和表面粗糙度 [91]。在 470 ◦C 下沉积于 Si(111) 的 T_4 Ga 晶格上的锗，最终位于镓终止表面之下；形成约半个双层后，X射线驻波测量显示，镓处于外层的替位位点，并分布在小型富镓畴中 [47]。这项测量研究的是在另一种表面、且温度高于超导薄膜生长温度时，作为表面活性剂留在生长中的锗上方的镓，因此并未揭示埋藏镓的分布情况。

镓可能通过捕获或交换进入薄膜。在台阶处或不完整层内捕获的镓，可以在周围形成该层时占据一个晶格位点。镓取代完整层中的锗后再被覆盖，会将一个锗原子释放到台面或台阶处（第IVD节）。计算表明，镓倾向于形成平行对；若以这种方式进入，镓必须先重新排列（第IIIB节），而捕获过程则不必经过形成平行对这一步。镓开始与锗发生交换的温度，可以表明生长过程中镓是否能够发生交换（表IV）。

VI. Ge(111)上的镓

A. 沉积在Ge(111)上的镓

在 Ge(111) 上，可以观察到沉积的镓从孤立取代位逐渐形成致密表面相。稀释相和致密相都涉及外层 Ge 中的三配位镓（表III）。在低覆盖度下，镓取代余原子。覆盖度达到 0.05 ML 之前，镓会占据两种不等价类型的余原子位点，使 Ge 吸附原子保持原位，并且不扰乱 $c(2 \times 8)$ 重构 [34]的长程有序。图 7 展示了同样的两种取代

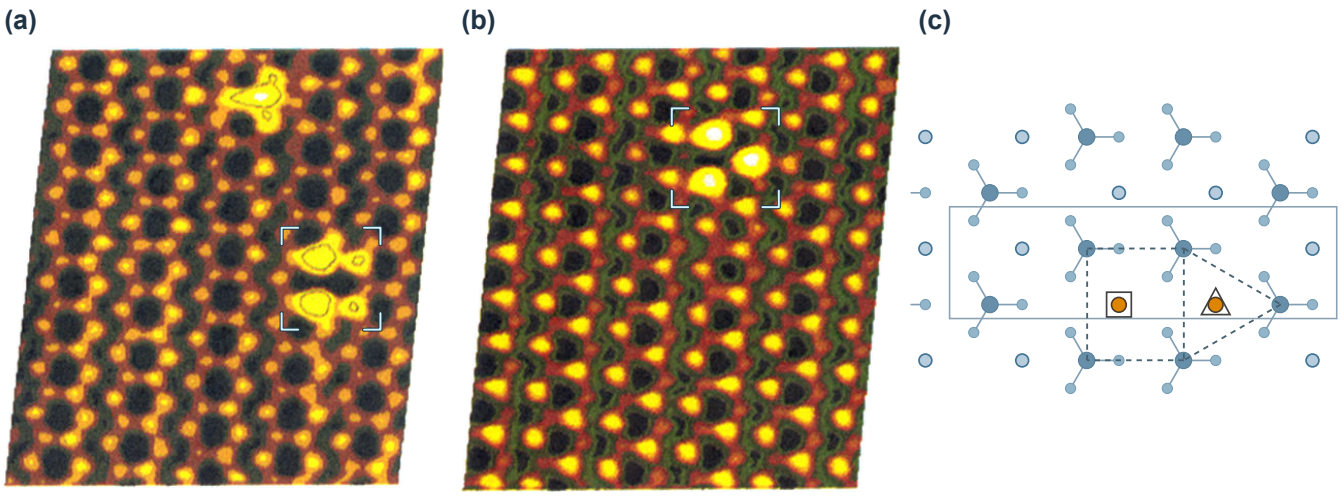


图 7. Ge(111)-$c(2\times 8)$上两个余原子位点处的 Ga。 (a、b) 掺杂浓度约为 10^{15} Ga cm^{-3} 、样品偏压为 -1.0 V 且电流为 6.7 nA 时，锗晶体的填充态扫描隧道显微镜图像。角标标出了 (a) 中指定 R_4 取代周围的四个明亮 Ge 吸附原子，以及 (b) 中一个 R_3 取代周围的三个 Ge 吸附原子。(c) 洁净重构表面的共用位点示意图，方向与图 3 (b) 相同。橙色标出了两个可能的 Ga 位点，其中方形表示 R_4，三角形表示 R_3。虚线连接了围绕每个位点变亮的吸附原子。图像取自 Molinàs-Mata 和 Zegenhagen 的图 2(b) 和图 3(b) [34]。

在镓掺杂晶体上的情况。在负样品偏压下，占据态图像中，取代位周围的吸附原子比其他吸附原子更亮。在正偏压下，替位点不可见，表面看起来就像洁净 $c(2\times 8)$。Molinàs-Mata 和 Zegenhagen 认为，这种对比度源于镓阻断了电荷从这些吸附原子向余原子的转移；在洁净 Ge(111) 上会发生这种转移。该归属基于扫描隧道显微镜，无法特异性确定元素。这里通过其近邻原子的对比度探测三配位镓，而在 Si(001) 上则通过空态探测（三、A 节 IIIA）。

从 0.05 到 0.5 ML，尚未找到 Ga 的位置。在 300 ◦C 以上退火会形成由 (2×2) Ge 吸附原子组成的畴，其形貌类似于洁净 Ge(111) 的高温相（第 II B1节），且其中未检测到 Ga。Böhringer 等人提出，Ga 位于钉扎这些畴的缺陷处 [63, 81, 82]。

这两个相，γ 约为 0.7 ML，β 约为 0.8 ML，在接近或高于500 ℃ 的温度下退火后，于约 0.5 ML 以上形成。在这些致密相中，Ga 取代了外层中的 Ge。XSW 表明，在 γ 相中，Ga 位于理想外层位点下方 0.57 Å 处，接近计算得到的取代引起的 0.49 Å 向内弛豫。DFT 排列的能量显示，取代的能量最低，其次是带有堆垛层错的取代，再次是 T_4 和 H_3 空穴位 [35]。两者均为非公度结构，其中局部 1×1 结构的畴由称为非公度畴壁的狭窄壁网络分隔开来；这些壁使畴能够横向扩展，从而缓解 Ga 层的压应力 [35, 81, 83, 84]。

The β 相包含两种三角形畴：镓层与其下方锗层之间有堆垛层错的畴和没有堆垛层错的畴。X射线驻波测定约40%的镓位于含层错畴中，而扫描隧道显微镜显示它们占三角形畴的一半。X射线驻波统计每种堆垛环境中的原子，而扫描隧道显微镜统计畴的数量；不同畴的面积可能不同。Böhringer 等人提出，层错使得不含悬挂键的畴壁得以形成，从而推动了从 γ 到 β [35, 83]的转变。在更高覆盖度下，第二层镓占据 H_3 位点 [35]。

Si(111)上的 Ga 在接近 0.8 ML 时也取代了双层的外半层，形成非公度 6.3×6.3 相 [47, 48]。在三分之一单层时，两种表面有所不同：只有 Si(111)形成 Ga吸附原子晶格（第 II B2节），但两者都会将致密的 Ga 纳入外层。相比之下，P 在 Ge(111)上取代 Ge 吸附原子形成三聚体，并不进入外层[92]。在 Ge(111)上，被 Ga 置换出的 Ge 去向仍是一个悬而未决的问题。

B. 镓在掺杂晶体表面

镓掺杂晶体揭示了在未进行沉积的情况下，Ga如何出现在Ge(111)表面上，并为第VIC节中的Sn实验提供了第一个基底。来自体相的Ga原子出现在与剂量处理表面相同的余原子位点上 [34]。在晶体经过溅射并于650◦C退火后，可以观察到这些原子；晶体的掺杂浓度约为 10^{15} 和约10^{19} $Gacm^{-3}$，且浓度较高时更常见。图7（a、b）展示了轻掺杂晶体中的取代现象（$\sim 10^{15}$ Ga cm^{-3}）。在这一浓度下，若按体相Ga比例随机占位，则余原子位点中每 25 μm^2 仅有一个Ga原子；这些位点占据0.25单层（表I）。在这些纳米尺度图像中发现取代现象，说明制备过程使外层中的Ga富集。尚未测量外层Ga密度与体相浓度之间的关系

（第VIII节）。

Molinàs-Mata 等人比较了镓含量约为 10^{19} Ga cm^{-3}、保持 $c(2\times8)$ 重构的晶体台阶表面，以及镓含量最高的直拉晶体表面；后者的镓含量为 2.9×10^{20} Ga cm^{-3}，空穴浓度为 2×10^{20} holes cm^{-3} [61]。后者还含有超过 10^7 dislocations cm^{-2} 的位错，并且部分镓以夹杂物的形式存在。在偏取向为 1° 或 2° 的表面上，室温时每个台面都会形成由 $c(4\times2)$ 壁分隔的 (2×2) 畴构成的非公度蜂窝结构；这一结构正是人们提出的洁净Ge(111)高温相结构。取向良好的表面则保持 $c(2\times8)$。作者得出结论，偏取向和位错二者缺一不可，并提出夹杂物产生的应变会导致位错，而镓会改变壁交叉点的能量。

C. Sn/Ge(111)：关联吸附原子晶格与一种可能的空穴掺杂途径

Ge(111)上的锡晶格在约60 K以上呈金属态，并具有$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$畸变；它在更低温度下会变成什么状态，仍存在争议。自20世纪90年代以来，人们已通过扫描隧道显微镜、低能电子衍射、光电子发射、表面X射线衍射和计算对其进行了研究。据作者所知，尚未有关于该锡晶格的输运测量报告。

锡占据 T_4 位点，覆盖度为三分之一单层（第 IIB 2节）；室温下，该晶格呈现$\sqrt{3}$，因为吸附原子会发生垂直涨落 [66, 93]。低于约210 K后，有序-无序转变使其转变为$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相，其中三个吸附原子中有一个比另外两个高出0.26–0.38 Å [28, 29, 66, 94]。图 8(a)显示了112 K时的 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 衬度以及标记线上的表观高度。缺陷占据了 3 ± 1%的吸附原子位点，其中大多是锗原子取代锡原子，并钉扎了$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 有序结构。到 105 K时，扫描隧道显微镜已能分辨有序的 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$畴，其中缺陷排列在蜂窝状子晶格上。缺陷的平均间距约为45 Å [67]。

Cortés等人发现，在接近 60 K 时，晶格变为电荷有序（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）相，其中有三种不等价的 Sn 高度，隧穿谱中出现约 40 meV 的能隙[31]。在约 30 K 以下，他们报告称平坦$\sqrt{3}$ 相逐渐形成 [图8(b)]，，并伴有约 100 meV 的能隙；他们将其解释为莫特绝缘体 [30, 31]。在接近 60 K 和 20 K 时，相邻相的畴共存。Colonna 等人和 Morikawa 等人则在 4–10 K 下观察到一种（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）相，该相仍为金属态 [32, 33]。Cortés等人将其认定为他们所观察到的电荷有序相。因此，仅凭（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）周期性并不能证明晶格处于金属态。Shirasawa 等人通过低能电子衍射发现，14 K 时的同一（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）结构与 80 K 时相同 [94]，；而 Cortés等人在 49 K 时通过低能电子衍射只能看到$\sqrt{3}$ 斑点，但通过扫描隧道显微镜观察到平坦相在约 30 K 以下出现 [31]。测量本身可能造成了这种差异，因为隧穿电流和低能电子衍射电子束都可能改变（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）有序性 [31, 32, 94]。一种 Slater 绝缘体 [95]，；此外，人们还提出了由替位锗缺陷 [96] 介导的类 Peierls 畸变以及强电子-声子耦合。对于（3×3）相，Nair 等人通过光电子发射获得了电子-声子耦合常数 $\lambda=1.45\pm0.1$，并通过计算得到 1.3[97]，；他们认为，谱线变化的一部分延伸至 5 K，是由于随着温度降低而增强的耦合所致[98]。Marchetti 等人计算了 Si(111) 和 SiC(0001) 上 Sn 和 Pb $\sqrt{3}$ 吸附原子层的电子-声子耦合。对于这四种情况，他们发现耦合太弱，无法驱动常规超导性。他们的耦合计算不涉及 Ge(111) [23]。半填充能带较窄，格点内排斥与其宽度相当。计算表明，平坦$\sqrt{3}$ 相、（3×3）相和电荷有序态之间的能量非常接近，每个吸附原子相差约 10 meV [31, 99]。

在 Si(111) 上，同样的三角吸附原子晶格[图 8(c)] 已通过衬底进行掺杂。Profeta 和 Tosatti 在 2007年提出，它在偏离半填充时或许能够超导 [99]。清洁重度硼掺杂硅所需的高温退火，会使硼在沉积锡之前向表面迁移 [24–26]。在该表面生长的锡晶格，其空穴掺杂量约为 10% [24, 100]，并且具有超导性 [25]，，有证据表明存在手性配对 [26, 27]。图8(d,e) 显示了 1 T 磁场中的锡畴及其涡旋核。根据隧穿能隙随温度的变化 [图 8(f,g)]，Wu 等人得到$T_c=4.7\pm0.3$ 开尔文 [25]。

在 Ge(111) 上尚未进行过相应的实验。报告衬底信息的研究采用的是轻掺杂锗，其电阻率约为 0.1 至 50 Ω cm，而 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相似乎在 n 型和 p 型晶体上均会出现 [30, 33, 94]。退火后，镓会出现在镓掺杂 Ge(111) 晶体的外层（第 VIB节），因此，镓很可能会像硼在 Si(111) 上那样，对在此类表面或超高掺杂衬底上生长的锡晶格进行掺杂。

结果取决于镓所处的位置，简单的电子数计算即可说明这一点（第 IIC节）。在吸附原子晶格中，若镓取代锡，它将形成三重配位，不会贡献悬挂键电子；因此在这种计数方式下，它在锡能带中起到空位的作用，而非掺杂剂。若镓位于外层 Ge 中——这是它在裸 Ge(111) 上占据的位置——它将处于每个锡吸附原子与之成键的三个原子之间 [29]，，在那里它会有第四近邻，并能直接从锡能带中获取一个电子。位于晶体更深处的镓则是普通受主，只通过表面下方的空间电荷层改变填充情况。对于 Sn/Si(111)，Iannetti 等人计算得出，位于通常次表层位点的硼会耗尽其上方锡原子的悬挂键电子 [101]。按局部电子数计算，这会从低能能带中移除一个电子及其所在位点，使剩余位点处于半填充状态。作者提出，较深处的硼有助于使晶格呈金属态。表面附近的镓若达到与 Si(111) 上掺杂程度相当的密度，其数量也至少会与钉扎$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 序的锗缺陷一样多，因此掺杂与钉扎可能无法分开。

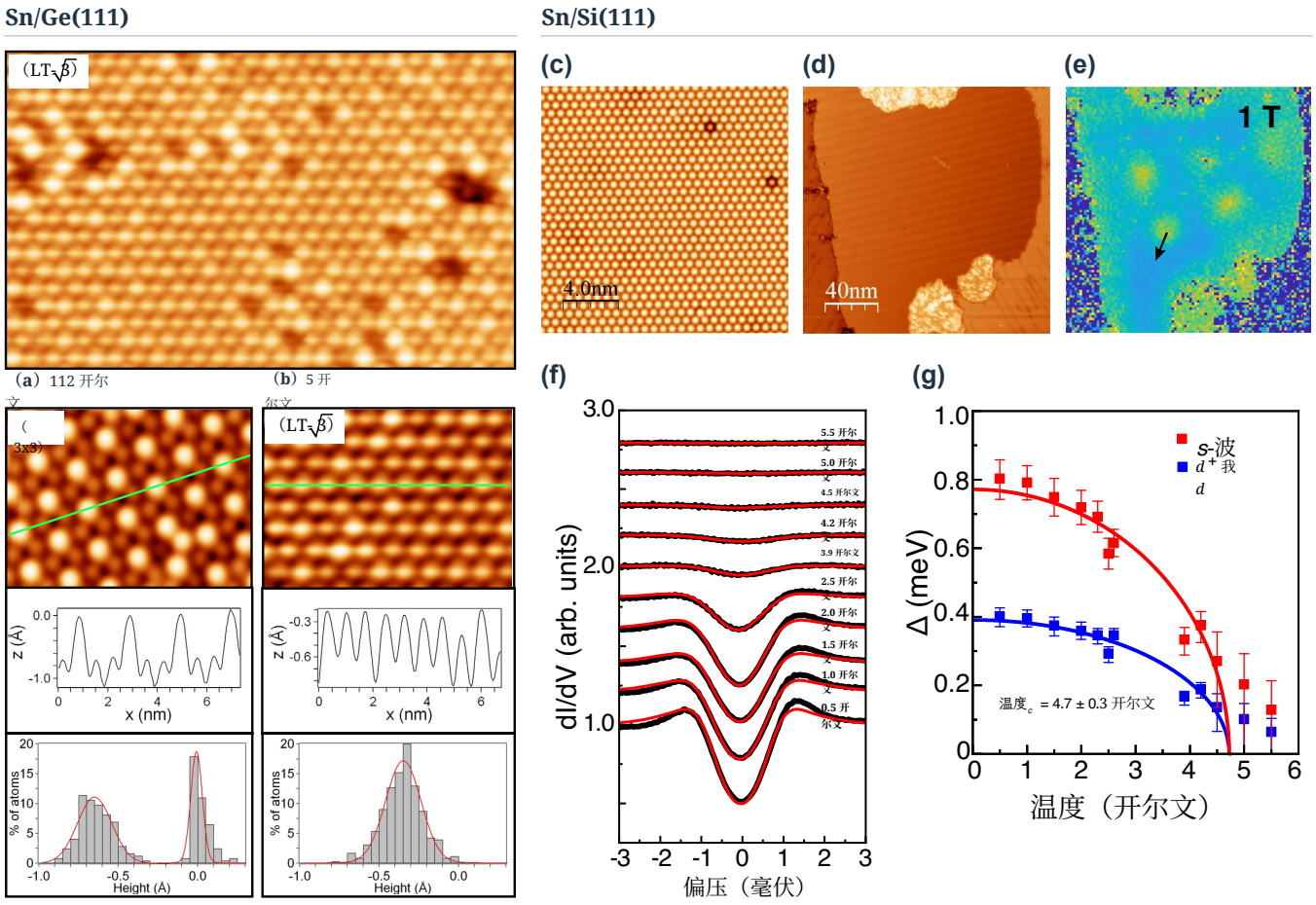


图8。Ge(111)和空穴掺杂Si(111)上的Sn吸附原子晶格。在Ge上，18×11 纳米^2 概览图显示了Cortés等人在5 K下报道的低温$\sqrt{3}$ 相。下方的(a)和(b)比较了 $7_\times 5$ 纳米^2 区域中(3×3) 相在112 K（-1.0 V）和 $\sqrt{3}$ 相在5 K（-1.4 V）时的情况。每条绿色线沿线的表观高度轮廓以及吸附原子高度的分布显示在相应图像下方。三幅图像均在1.0 nA下采集。引自Cortés等人的图2。 [30]（c）Si(111)上三角形Sn晶格的原子分辨率扫描隧道显微镜图像（$+1.0$ V，1.0 nA）。（d、e）同一Sn畴的形貌图和零偏压电导图。（e）中的亮斑是在0.5 K和1 T下的涡旋核。（f）不同温度下的零场隧穿谱，以正常态谱归一化并沿垂直方向错开。红色曲线为 s-波Dynes拟合。（g）使用 s-波和手性 d-波拟合提取的能隙大小。曲线为 $\Delta(T)$的平均场拟合，得到 $T_c = 4.7 \pm 0.3$ K。图（c–g）引自Wu 等人的图1(c)、图4(a、b)和图3(a、b)。 [25]。

VII. 单质镓与二维镓

单质镓是一种超导体，其转变温度强烈依赖于所处的相。稳定相 α-Ga 的转变温度为 1.08 K [102, 105]。亚稳态 β-Ga 的转变温度为 6.04 K [105]，，而在 4 K 下凝结形成的非晶Ga薄膜会在 8.4 K 时转变为超导态 [106, 107]。离子注入薄膜和重掺杂晶体中会出现富Ga团簇或夹杂物（第 I 节和VIB节），而 β 和非晶镓较高的转变温度，或许可以解释离子注入材料中观察到的部分超导性。在以 SiO_2，覆盖的 Ga离子注入Si 中，氧化物下方析出镓后会出现 7 K 的转变 [108]。以相同方式制备的锗中，转变温度为 6 K；氧化物处的非晶富Ga层形成后，转变温度降至 1 K 以下界面被蚀刻掉 [109]，，而在其他注入镓的Ga:Ge薄膜中，超导性由Ga析出物之间的耦合控制 [13]。因此，偏析的 α-Ga是用于检验分子束外延薄膜EX-AFS的模型之一 [17]。

镓的结构和表面 α已通过扫描隧道显微镜、X射线衍射、低能电子衍射和计算进行研究 [110, 113]，其超导态如今也已在原子尺度上测量。Fohn 等人对原子台面和 (112)晶面进行了成像 [图9(a)]，并在低温恒温器基温为 50毫开尔文时，通过隧穿谱学测量了能隙。扫描隧道显微镜温度计读数为 115毫开尔文，而对基温谱的拟合得出有效针尖温度约为 140毫开尔文 [102]。谱线符合巴丁–库珀–施里弗理论 [图9(c)]，且在整个表面上高度均匀，包括

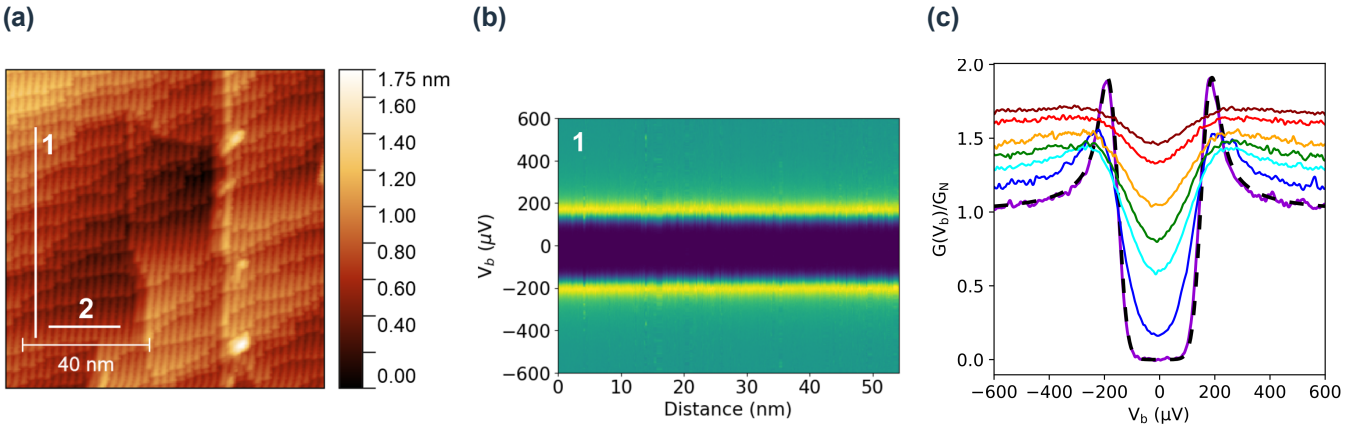


图 9. α-镓的隧穿谱学。(a) (112)晶面的恒流扫描隧道显微镜图像（+100 毫伏，50 pA）。线 1 穿过台阶，线 2 穿过重构条纹。(b) 在基温下沿 (a) 中线 1 测得的微分电导。跨越台阶时，相干峰的偏压保持不变。深蓝色至黄色对应从零到约两倍正常态电导的范围。(c) 使用普通金属针尖，在低温恒温器温度为 50 至 970 毫开尔文时测得的谱线，沿纵向错开显示。虚线是对最低温谱线的 Bardeen–Cooper–Schrieffer 拟合。引自 Fohn 等人的图 3(a)、3(c) 和 2(a)。 [102]沿线 2 的对应测量见其图 3(d)。

表 IV. 锗表面及薄膜中的镓尚待解决的问题，以及可回答这些问题的测量和计算。最后一行是一个新兴问题，关联薄膜与 Ge(111)上的锡吸附原子晶格。APT，原子探针断层扫描。

尚未解决的问题	如何回答这个问题
稀释镓在 Ge(001) 上位于何处 在 95–150 ◦C 下，以及它何时会 与锗发生交换?	表面。 在生长过程中，低于 0.1 单层时，扫描隧道显微镜图像与衬底晶格配准 温度，以及X射线驻波、芯能级 光电子发射或非接触式原子力显微力谱等元素特异性测量，包括 交换起始以及位移锗的去向。计算。孤立对、行顶 和替位点，以及位移锗在台面上或 台阶处的交换 [36, 40, 45]。
浮动层如何传递镓 进入薄膜?	表面。 被一层或几层 Ge 层打断的生长表面的镓含量和横向分布 之前和之后 [17, 47]。
镓在薄膜中如何分布?	薄膜。 通过原子探针断层扫描测定薄膜中的成分变化，以及在给定成分下 Ga–Ga最近邻的频率，例如通过共振 较厚薄膜中镓 K 边附近的漫散射。计算。 能量 在足够大的晶胞中，规则、随机和局部富镓分布的能带 及其能量，以便进行比较 [11, 17, 103, 104]。
镓在锗表面会形成什么结构 在较高温度和 覆盖度下?	表面。 对所形成的 Ge(001)相进行元素特异性测量 约 400 ◦C，以及在 0.05 至 0.5 ML 范围内的 Ge(111)，迄今已得到研究 主要通过 STM、低能电子衍射和反射式高能电子衍射。计算。 所提出结构的弛豫能量 [37–39, 63]。
新兴问题：Ga 能否对 Ge(111) 上的锡 晶格进行空穴掺杂?	表面。 Ga 位点、能带填充以及 Ga 掺杂 Ge(111) 上锡晶格的有序性 晶体或超高掺杂薄膜，以及掺杂晶体的最外层镓密度。 计算。 吸附原子晶格中镓的电子数和能带 ，在 外层 Ge 及更深处，如 Sn/Si(111) 下方的硼 [24, 25, 34, 101]。

原子缺陷和台阶边缘 [图9(b)], 这一观察结果被 Fohn 等人视为反驳早先基于磁输运提出的拓扑超导猜想的证据 [102, 114]。这种均匀性可作为基准，用于比较 Ga:Ge 表面的隧穿谱，而该表面上的 Ga 分布仍有待确定。

在稀释极限和元素态极限之间，存在镓层——在半导体表面与界面处，厚度为一个或两个原子的层中，有若干层具有超导性。在 GaN(0001) 上，MBE 生长过程中，Ga 双层会在生长表面形成并充当表面活性剂；在很宽的 Ga 通量范围内，约有 2.5 ML 得以保留 [115–117]。该层呈金属态 [118], ，在 GaN(0001) 上生长的两单层 Ga 薄膜会在接近 5.4 K 时变为超导态[119]。在外延石墨烯与 SiC 之间，插入的

Ga 形成原子级薄层，与下方的 SiC 通过共价键结合，而不与上方的石墨烯成键；转变温度接近 4 K [120]。在超高真空条件下制备的这些插入层呈现条纹状和六边形莫尔超结构以及共存相，其中有一种相被 Pompei 等人归因于三价镓；这是一种致密的块体镓相，仅在高压和高温下稳定 [110, 121]。在这里所考察的半导体界面 Ga 相中，这些层的 Ga 含量最高。Ge 生长前沿处的浮置 Ga（第 V 节）以及 Ge(111) 的致密 Ga 相（第 VIA 节）介于这些富 Ga 层与薄膜中的稀 dilute 替位 Ga 之间。

VIII. 总结与展望

在 95–150 ◦C（可生长出超导薄膜的温度范围）下，稀释镓在 Ge(001) 上的吸附位点仍有待确定。在这些温度下，吸附的 Ga原子可在生长前沿获得其第四近邻；在此处，邻近的 Ga原子可能聚集在一起，也可能彼此分开。目前仍不清楚 Ga 如何从浮动层进入薄膜：是通过覆盖生长时被捕获，还是通过与锗交换（第 V节）。

在图 1 [18], 所示的 Ga:Ge/Si/Ga:Ge 三层结构中生长约瑟夫森结时，上层 Ga:Ge 从薄 Si 层开始生长，因此该生长前沿上的 Ga 首先接触 Si(001)表面；下方的 Ga:Ge 层会使其承受拉伸应变。因此，在 Si(001) 上测得的 Ga 位点（第 IIIA节）也可作为该界面的起点。

一种研究掺入过程的方法，是在添加 Ge 层之前和之后中断生长（表IV）。扫描隧道显微镜可以对暴露表面上的成对结构和行进行成像。一旦交换开始，镓和位移锗都可能出现在图像中，因此需要进行元素特异性测量来定位镓（第 IVD节）。X射线驻波可以确定镓相对于晶格面的位置，而高分辨率芯能级光电子发射则可通过芯能级位移区分不同的化学环境。这两种测量通常都使用同步辐射进行。非接触式原子力显微力谱可提供局部测量，正如对 Si(111) 上单个原子的研究所示 [85]。

原子探针断层成像已在离子注入薄膜中分辨出富 Ga 析出物 [11]。在外延薄膜中，它可以检测纳米尺度的成分变化，但通常无法分辨单个 Ga–Ga最近邻 [103]。如果能够生长较厚薄膜，则可利用 Ga K边附近的共振漫散射X射线，通过增强的镓–锗反差测量镓–镓对关联 [122]。

对于Ge(111)，掺杂晶体外层中的Ga密度与体浓度之间的关系尚待测量（第VIB节）。Ga:Ge(111)薄膜尚未生长出来，但位于锡晶格下方的超导Ga:Ge薄膜可以向锡能带提供空穴，并在低于薄膜转变温度时通过邻近效应使该晶格与超导体耦合。锡晶格通过在接近290 ◦C的温度下退火实现有序化（第II B2节）；而在高于150 ◦C的温度下生长，已经会削弱薄膜的超导性，同时导致空穴损失，生长者将其归因于Ga偏析 [17]。对掺杂块体晶体开展的首次实验，可以确定Ga是否向锡能带提供空穴、钉扎（3×3）有序性，或二者兼而有之。

超高掺杂已经应用于硅中的带隙下红外探测 [10]。在锗中，首批晶态Ga:Ge/Si/Ga:Ge约瑟夫森结 [18]将掺杂剂分布这一问题引入了超导器件物理。生长通量给出了薄膜中预期的镓含量。两个Ga原子成为最近邻的频率仍是一个悬而未决的问题。迄今为止，计算将一个Ga原子置于含有八个或十六个原子的周期性晶胞中 [12, 17, 104], ，这使计算保持可处理性，但排除了Ga–Ga最近邻。通过测量Ga原子对频率，采用更大晶胞的计算可以在相同Ga浓度下比较有序薄膜和无序薄膜的能带及电子-声子耦合。如果生长过程能够在固定镓含量的情况下改变这种有序性，那么对薄膜转变温度和结临界电流的测量就可以检验其对超导性的影响。

[1] M. L. Cohen, 《现代物理评论》**36**, 240（1964）。[2] R. A. Hein、J. W. Gibson、R. Mazelsky、R. C. Miller 和 J. K. Hulm, 《物理评论快报》**12**, 320（1964）。[3] J. F. Schooley、W. R. Hosler 和 M. L. Cohen, 《物理评论快报》**12**, 474（1964）。[4] E. A. Ekimov、V. A. Sidorov、E. D. Bauer、N. N. Mel'nik、N. J. Curro、J. D. Thompson 和 S. M. Stishov, 《自然》**428**, 542（2004）。[5] E. Bustarret、C. Marcenat、P. Achatz、J. Kačmarčík、F. Lévy、A. Huxley、L. Ortéga、E. Bourgeois、X. Blase、D. Débarre 和 J. Boulmer, 《自然》**444**, 465（2006）。[6] X. Blase、E. Bustarret、C. Chapelier、T. Klein 和 C. Marcenat, 《自然·材料》**8**, 375（2009年）。[7] T. Herrmannsdörfer、V. Heera、O. Ignatchik、M. Uhlarz、A. Mücklich、M. Posselt、H. Reuther、B. Schmidt、K.-H. Heinig、W. Skorupa、M. Voelskow、C. Wündisch、R. Skrotzki、M. Helm、andJ. Wosnitza, 《物理评论快报》**102**, 217003（2009）。[8] F. A. Trumbore, 《贝尔系统技术期刊》**39**, 205（1960）。[9] Z. Tong、M. Bu、Y. Zhang、D. Yang、and X. Pi, 《半导体学报》**43**, 093101（2022）。[10] M.-J. Sher and E. García Hemme, 半导体科学与技术**38**, 033001（2023）。[11] V. Heera、J. Fiedler、M. Naumann、R. Skrotzki、S. Kölling、L. Wilde、T. Herrmannsdörfer、W. Skorupa、J. Wosnitza、and M. Helm, 《超导科学与技术》**27**, 055025（2014）。[12] S. Prucnal、V. Heera、R. Hübner、M. Wang、G. P.

Mazur, M. J. Grzybowski, X. Qin, Y. Yuan, M. Voel- skow, W. Skorupa, L. Rebohle, M. Helm, M. Saw- icki, and S. Zhou, 《物理评论材料》3, 054802（2019）。[13] K. Sardashti, T. D. Nguyen, W. L. Sarney, A. C. Leff, M. Hatefipour, M. C. Dartiailh, J. Yuan, W. Mayer, and J. Shabani, 《物理评论材料》5, 064802（2021）。[14] C. Xu, P. M. Wallace, D. A. Ringwala, J. Menéndez, and J. Kouvetakis, 《ACS应用材料与界面》10, 37198（2018）。[15] D. A. Ringwala, M. A. Mircovich, D. N. Boone, M. A. Roldan, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, 《ACS应用材料与界面》17, 65738（2025）。[16] P. J. Strohbeen, A. M. Brook, W. L. Sarney, and J. Sha- bani, 《AIP进展》13, 085118（2023）。[17] J. A. Steele, P. J. Strohbeen, C. Verdi, A. Baktash, A. Danilenko, Y.-H. Chen, J. van Dijk, F. H. Knud- sen, A. Leblanc, D. Perconte, L. Wang, E. Demler, S. Salmani-Rezaie, P. Jacobson, and J. Shabani, 《自然·纳米技术》20, 1757（2025）。[18] F. H. Knudsen, A. Leblanc, Y. Li, P. J. Strohbeen, J. van Dijk, L. Kusher, A. Bordoloi, A. Danilenko, X. Ma, S. Salmani-Rezaie, and J. Shabani, 晶体锗约瑟夫森结（2026），arXiv:2608.08500 [凝聚态物理-介观与纳米系统]。[19] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz, F. Omnès, and X. Blase, 《物理评论B》74, 094509（2006）。[20] W. M. J. van Weerdenburg, A. Kamlapure, E. H. Fyhn, X. Huang, N. P. E. van Mullekom, M. Steinbrecher, P. Krogstrup, J. Linder, and A. A. Khajetoorians, 《科学进展》9, eadf5500（2023）。[21] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.- G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, 《自然·物理》6, 104（2010）。[22] A. Tejeda, R. Cortés, J. Lobo, E. G. Michel, and A. Mas- caraque, 《物理学杂志：凝聚态》19, 355008 2007( )。[23] L. Marchetti, M. Bunney, D. Di Sante, and S. Rachel, 《物理评论B》111, 125115（2025）。[24] F. Ming, S. Johnston, D. Mulugeta, T. S. Smith, P. Vilmercati, G. Lee, T. A. Maier, P. C. Snijders, and H. H. Weitering, 《物理评论快报》119, 266802（2017）。[25] X. Wu, F. Ming, T. S. Smith, G. Liu, F. Ye, K. Wang, S. Johnston, and H. H. Weitering, 《物理评论快报》125, 117001（2020）。[26] F. Ming, X. Wu, C. Chen, K. D. Wang, P. Mai, T. A. Maier, J. Strockoz, J. W. F. Venderbos, C. González, J. Ortega, S. Johnston, and H. H. Weitering, 《自然·物理》19, 500（2023）。[27] X. Wu, X. Hao, Z. Chen, Y. Cai, M. Wu, C. Chen, K. Wang, F. Ming, S. Johnston, R.-X. Zhang, and H. H. Weitering, 《物理评论X》16, 011026（2026）。[28] J. Zhang, I. Ismail, P. J. Rous, A. P. Baddorf, and E. W. Plummer, 《物理评论B》60, 2860（1999）。[29] O. Bunk, J. H. Zeysing, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Nielsen, M. M. Nielsen, and R. Feidenhans'l, 《物理评论快报》83, 2226（1999）。[30] R. Cortés, A. Tejeda, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel, and A. Mascaraque, 《物理评论快报》96, 126103（2006）。[31] R. Cortés, A. Tejeda, J. Lobo-Checa, C. Didiot, B. Kier- ren

, D. Malterre , J. Merino , F. Flores , E. G. Michel , and

A. Mascaraque, 《物理评论B》88，125113（2013年）。[32] S. Colonna、F. Ronci、A. Cricenti 和 G. Le Lay, 《物理评论快报》101，186102（2008年）。[33] H. Morikawa、S. Jeong 和 H. W. Yeom, 《物理评论B》78，245307（2008年）。[34] P. Molinàs-Mata 和 J. Zegenhagen, 《物理评论B》47，10319（1993年）。[35] E. Artacho、P. Molinàs-Mata、M. Böhringer、J. Zegenhagen、G. E. Franklin 和 J. R. Patel, 《物理评论B》51，9952（1995年）。[36] N. Takeuchi, 《物理评论B》61，9925（2000年）。[37] A. Gutakovsky、A. Katkov、M. Katkov、O. Pchelyakov 和 M. Revenko, 《晶体生长杂志》201–202，232（1999年）。[38] Z. Gai、R. G. Zhao、H. Ji 和 W. S. Yang, 《表面科学》405，L484（1998年）。[39] H. Ji、X. Li、R. G. Zhao、Z. Gai 和 W. S. Yang, 《表面科学》384，276（1997年）。[40] Y. Qian 和 M. J. Bedzyk, 《真空科学与技术杂志A》13，1613（1995年）。[41] H. Sakama、A. Kawazu、T. Sueyoshi、T. Sato 和 M. Iwatsuki, 《物理评论B》54，8756（1996年）。[42] G. Falkenberg、L. Seehofer 和 R. L. Johnson, 《表面科学》371，86（1997年）。[43] K. Tomatsu、K. Nakatsuji、T. Iimori 和 F. Komori, 《表面科学》601，1736（2007年）。[44] E. V. S. Hofmann、E. Scalise、F. Montalenti、T. J. Z. Stock、S. R. Schofield、G. Capellini、L. Miglio、N. J. Curson 和 W. M. Klesse, 《应用表面科学》561，149961（2021年）。[45] E. Martínez-Guerra、G. Falkenberg、R. L. Johnson 和 N. Takeuchi, 《物理评论B》73，075302（2006年）。[46] G. Mattoni、W. M. Klesse、G. Capellini、M. Y. Simmons 和 G. Scappucci, 《ACS Nano》7，11310（2013年）。[47] J. Falta、T. Schmidt、A. Hille 和 G. Materlik, 《物理评论B》54，R17288（1996年）。[48] M. Y. Lai 和 Y. L. Wang, 《物理评论B》60，1764（1999年）。[49] G. Scappucci、C. Kloeffel、F. A. Zwanenburg、D. Loss、M. Myronov、J.-J. Zhang、S. De Franceschi、G. Kat- saros 和 M. Veldhorst, 《自然综述：材料》6，926（2021年）。[50] F. A. Zwanenburg、A. S. Dzurak、A. Morello、M. Y. Simmons、L. C. L. Hollenberg、G. Klimeck、S. Rogge、S. N. Coppersmith 和 M. A. Eriksson, 《现代物理评论》85，961（2013年）。[51] H. J. W. Zandvliet, 《物理报告》388，1（2003年）。[52] H. J. W. Zandvliet、T. M. Galea、E. Zoethout 和 B. Poelsema, 《物理评论快报》84，1523（2000年）。[53] N. W. Ashcroft 和 N. D. Mermin, 《固体物理学》（霍尔特、莱因哈特与温斯顿出版社，纽约，1976年）。[54] T. Hom、W. Kiszenik 和 B. Post, 《应用晶体学杂志》8，457（1975年）。[55] J. E. Northrup、M. C. Schabel、C. J. Karlsson 和 R. I. G. Uhrberg, 《物理评论B》44，13799（1991年）。[56] G. Brocks、P. J. Kelly 和 R. Car, 《物理评论快报》70，2786（1993年）。[57] N. Takeuchi、G. Falkenberg 和 R. L. Johnson, 《表面评论与快报》9，1809（2002年）。[58] G. Falkenberg、O. Bunk、R. L. Johnson、J. A. Rodriguez 和 N. Takeuchi, 《物理评论B》66，035305（2002年）。[59] K. Tomatsu、K. Nakatsuji、T. Iimori、Y. Takagi、H. Kusuhara

, A. Ishii , 和 F. Komori , 《科学》315 , 1696

（2007年）。[60] W. Mönch，《半导体表面与界面》，第3版（施普林格，柏林、海德堡，2001年）。[61] P. Molinàs-Mata、J. Zegenhagen、A. Höpner、H. Ben- der、E. Schönherr 和 H. Labitzke，《物理学杂志：凝聚态》5，4687（1993年）。[62] R. M. Feenstra、S. Gaan、G. Meyer 和 K. H. Rieder，《物理评论B》71，125316（2005年）。[63] M. Böhringer、P. Molinàs-Mata、J. Zegenhagen、G. Falkenberg、L. Seehofer、L. Lottermoser、R. L. John- son 和 R. Feidenhans'l，《物理评论B》52，1948（1995年）。[64] K. Takayanagi、Y. Tanishiro、M. Takahashi 和 S. Takahashi，《真空科学与技术杂志A》3，1502（1985年）。[65] J. M. Carpinelli、H. H. Weitering、E. W. Plummer 和 R. Stumpf，《自然》381，398（1996年）。[66] B. Halbig、U. Bass、J. Geurts 和 S. Sanna，《物理评论B》100，035437（2019年）。[67] A. V. Melechko、J. Braun、H. H. Weitering 和 E. W. Plummer，《物理评论B》61，2235（2000年）。[68] A. Mascaraque、J. Avila、E. G. Michel 和 M. C. Asen- sio，《物理评论B》57，14758（1998年）。[69] M. M. R. Evans 和 J. Nogami，《物理评论B》59，7644 1999( )。[70] A. A. Baski、J. Nogami 和 C. F. Quate，《真空科学与技术杂志A》8，245（1990年）。[71] M. A. Albao、M. M. R. Evans、J. Nogami、D. Zorn、M. S. Gordon 和 J. W. Evans，《物理评论B》72，035426 2005( )。[72] M. A. Albao、M. M. R. Evans、J. Nogami、D. Zorn、M. S. Gordon 和 J. W. Evans，《物理评论B》74，037402 2006( )。[73] J. Nogami、A. A. Baski 和 C. F. Quate，《真空科学与技术杂志A》8，3520（1990年）。[74] Z. Gai、R. Zhao、B. Gao、H. Ji 和 W. Yang，《表面科学》383，1（1997年）。[75] S. Wirths、R. Geiger、N. von den Driesch、G. Mussler、T. Stoica、S. Mantl、Z. Ikonic、M. Luysberg、S. Chiussi、J. M. Hartmann、H. Sigg、J. Faist、D. Buca 和 D. Grützmacher，《自然·光子学》9，88（2015年）。[76] B. Cao、S. Chen、X. Jin、J. Liu 和 T. Li，《ACS应用材料与界面》12，57245（2020年）。[77] F. Gencarelli、D. Grandjean、Y. Shimura、B. Vincent、D. Banerjee、A. Vantomme、W. Vandervorst、R. Loo、M. Heyns 和 K. Temst，《应用物理学杂志》117，095702（2015年）。[78] D. Baral、R. Joshi、N. M. Eldose、H. Stanchu、F. Maia de Oliveira、D. Zhang、W. Du、H. Nakamura、Y. I. Mazur、S.-Q. Yu 和 G. J. Salamo，《真空科学与技术杂志A》44，032707（2026年）。[79] S. R. Schofield、N. J. Curson、M. Y. Simmons、F. J. Rueß、T. Hallam、L. Oberbeck 和 R. G. Clark，Phys. Rev. Lett. 91，136104（2003年）。[80] G. Scappucci、G. Capellini、W. M. Klesse 和 M. Y. Simmons，《纳米尺度》5，2600（2013年）。[81] P. Molinàs-Mata、M. Böhringer、E. Artacho、J. Zegen- hagen、L. Seehofer、T. Buslaps、R. L. Johnson、E. Find- eisen、R. Feidenhans'l 和 M. Nielsen，《固体物理学报（a辑）》148，191（1995年）。[82] P. Molinàs-Mata，《物理评论B》49，17149（1994年）。[83] M. Böhringer、P. Molinàs-Mata、E. Artacho 和 J. Ze- genhagen，《物理评论B》51，9965（1995年）。[84] J. Zegenhagen 和 P. Molinàs-Mata，《超显微学》42–44, 952（1992年）。[85] Y. Sugimoto、P. Pou、M. Abe、P. Jelínek、R. Pérez、S. Morita 和 Ó. Custance，《自然》446，64（2007年）。[86] U. Södervall、H. Odelius、A. Lodding、U. Roll、B. Predel、W. Gust 和 P. Dorner，《哲学杂志A辑》54，539 1986（）。[87] H. Jorke，《表面科学》193，569（1988年）。[88] J. F. Nützel 和 G. Abstreiter，《物理评论B》53，13551 1996（）。[89] V. P. Kesan、S. S. Iyer 和 J. M. Cotte，《晶体生长杂志》111，847（1991年）。[90] G. Scappucci、G. Capellini 和 M. Y. Simmons，《物理评论B》80，233202（2009年）。[91] B. Gallas、I. Berbezier、J. Chevrier 和 J. Derrien，《物理评论B》54，4919（1996年）。[92] L. Vitali、M. G. Ramsey 和 F. P. Netzer，《物理评论B》63，165320（2001年）。[93] J. Ortega、R. Pérez 和 F. Flores，《物理学杂志：凝聚态》14，5979（2002年）。[94] T. Shirasawa、H. Tochihara、K. Kubo、W. Voegeli 和 T. Takahashi，《物理评论B》81，081409(R)（2010年）。[95] J.-H. Lee、H.-J. Kim 和 J.-H. Cho，《物理评论快报》111，106403（2013年）。[96] T.-C. Chiang、M. Y. Chou、T. Kidd 和 T. Miller，《物理学杂志：凝聚态》14，R1（2002年）。[97] M. N. Nair、I. Palacio、A. Mascaraque、E. G. Michel、A. Taleb-Ibrahimi、A. Tejeda、C. González、A. Martín-Rodero、J. Ortega 和 F. Flores，《物理评论B》107，045303（2023年）。[98] M. N. Nair、I. Palacio、Y. Ohtsubo、A. Taleb-Ibrahimi、E. G. Michel、A. Mascaraque 和 A. Tejeda，《固体物理学现状（快速研究快报）》18，2400041（2024年）。[99] G. Profeta 和 E. Tosatti，《物理评论快报》98，086401 2007（）。[100] F. Ming、T. S. Smith、S. Johnston、P. C. Snijders 和 H. H. Weitering，三角形硅表面纳米尺度空穴掺杂莫特绝缘体中的零偏压反常（2017年），arXiv:1712.02736。[101] M. Iannetti、S. Modesti、G. Di Santo、M. Caputo、P. M. Sheverdyaeva、P. Moras、F. Chiapolino、T. Cea、C. Tresca、E. Tosatti 和 G. Profeta，《物理评论B》112，075159（2025年）。[102] C. Fohn、D. Wander、D. Nikolić、S. Garaudée、H. Courtois、W. Belzig、C. Chapelier、V. Renard 和 C. B. Winkelmann，《物理评论B》110，174516（2024年）。[103] B. Gault、B. Klaes、F. F. Morgado、C. Freysoldt、Y. Li、F. De Geuser、L. T. Stephenson 和 F. Vurpillot，显微镜与微量分析28，1116（2022年）。[104] S. Lebègue，《固体物理学现状（快速研究快报）》3，224（2009年）。[105] D. Campanini、Z. Diao 和 A. Rydh，《物理评论B》97，184517（2018年）。[106] W. Buckel 和 R. Hilsch，《物理学杂志》138，109 1954（）。[107] U. Görlach、M. Hitzfeld、P. Ziemann 和 W. Buckel，《物理学杂志B辑：凝聚态》47，227（1982年）。[108] R. Skrotzki、J. Fiedler、T. Herrmannsdörfer、V. Heera、M. Voelskow、A. Mücklich、B. Schmidt、W. Skorupa、G. Gobsch、M. Helm 和 J. Wosnitza，《应用物理快报》97，192505（2010年）。[109] J. Fiedler、V. Heera、R. Skrotzki、T. Herrmannsdörfer、M. Voelskow、A. Mücklich、S. Facsko、H. Reuther、M. Perego、K.-H. Heinig、B. Schmidt、W. Skorupa、

G. Gobsch 和 M. Helm，《物理评论B》85，134530（2012年）。[110] M. Bernasconi、G. L. Chiarotti 和 E. Tosatti，《物理评论快报》70，3295（1993年）。[111] O. Züger 和 U. Dürig，《物理评论B》46，7319（1992年）。[112] D. A. Walko、I. K. Robinson、C. Grütter 和 J. H. Bilgram，《物理评论快报》81，626（1998年）。[113] S. Moré、E. A. Soares、M. A. Van Hove、S. Lizzit、A. Baraldi、C. Grütter、J. H. Bilgram 和 P. Hofmann，《物理评论B》68，075414（2003年）。[114] B. Chen、X. Duan、H. Wang、J. Du、Y. Zhou、C. Xu、Y. Zhang、L. Zhang、M. Wei、Z. Xia、C. Cao、J. Dai、M. Fang 和 J. Yang，npj量子材料3，40（2018年）。[115] J. E. Northrup、J. Neugebauer、R. M. Feenstra 和 A. R. Smith，《物理评论B》61，9932（2000年）。[116] G. Mula、C. Adelmann、S. Moehl、J. Oullier 和 B. Daudin，《物理评论B》64，195406（2001年）。[117] C. Adelmann、J. Brault、G. Mula、B. Daudin、L. Lymperakis 和 J. Neugebauer，《物理评论B》67，165419 2003（）。[118] G. F. Sun、Y. Liu、Y. Qi、J. F. Jia、Q. K. Xue、M. Wein- ert 和 L. Li，《纳米技术》**21**，435401（2010年）。[119] H.-M. Zhang、Y. Sun、W. Li、J.-P. Peng、C.-L. Song、Y. Xing、Q. Zhang、J. Guan、Z. Li、Y. Zhao、S. Ji、L. Wang、K. He、X. Chen、L. Gu、L. Ling、M. Tian、L. Li、X. C. Xie、J. Liu、H. Yang、Q.-K. Xue、J. Wang 和 X. Ma，《物理评论快报》**114**，107003（2015年）。[120] N. Briggs、B. Bersch、Y. Wang、J. Jiang、R. J. Koch、N. Nayir、K. Wang、M. Kolmer、W. Ko、A. De La Fuente Duran、S. Subramanian、C. Dong、J. Shallen- berger、M. Fu、Q. Zou、Y.-W. Chuang、Z. Gai、A.-P. Li、A. Bostwick、C. Jozwiak、C.-Z. Chang、E. Roten- berg、J. Zhu、A. C. T. van Duin、V. Crespi 和 J. A. Robinson，《自然·材料》**19**，637（2020年）。[121] E. Pompei、K. Skibińska、G. Senesi、Y. Vlamidis、A. Rossi、S. Forti、C. Coletti、F. Beltram、S. Rubini、L. Sorba、S. Heun 和 S. Veronesi，《小型》**21**，e05640（2025年）。[122] G. E. Ice 和 C. J. Sparks，《材料科学年度评论》**29**，25（1999年）。