

シリコン中の窒素と空孔の相互作用の第一原理計算

First Principles Calculation of Interaction between Nitrogen Atoms and Vacancies in Silicon

澤 田 英 明^{*(1)}
Hideaki SAWADA川 上 和 人⁽²⁾
Kazuto KAWAKAMI

抄 録

シリコン中の窒素の状態について第一原理計算によって調べた。格子間位置の単独窒素としては、split interstitial site(S位置)とbond center siteが、tetrahedral siteとhexagonal siteに比べて安定であることが分かった。二つの窒素が隣り合うS位置に存在する窒素ペアは、S位置の単独窒素に比べて4.3eV安定で、シリコンの融点近傍においても窒素は窒素ペアとして存在すると考えられる。窒素ペアと二つの空孔の相互作用として大きな負の結合エネルギーを持つことは、熱平衡を考える限りは窒素ペアと二つの空孔からなる複合体がボイドの凝集温度で存在することを示唆している。この複合体の生成は空孔の濃度や拡散に影響を及ぼすと考えられる。

Abstract

Stability of several states of nitrogen in silicon was investigated using the first principles calculation. It was made clear that single interstitial nitrogen was more stable at a split interstitial site (S-site) or a bond center site than at a tetrahedral or hexagonal site. A nitrogen pair at two adjacent S-sites is more stable than the single nitrogen at an S-site by 4.3 eV, which fact indicates that nitrogen exists as the nitrogen pair even near the melting temperature of silicon. The interrelation between the nitrogen pair and two vacancies results in a strong negative binding energy and this suggests that there is a complex consisting of the nitrogen pair and two vacancies at the temperature of the void aggregation as far as thermal equilibrium is considered. Formation of this complex is presumed to affect the concentration and diffusion of the vacancies.

1. 緒 言

筆者らは、電子構造を理論的に調べる方法である第一原理計算の手法の開発、適用に携わっている。計算方法については2節で述べるが、“系の基底状態は一電子密度によって一義的に決まり、基底状態の一電子密度は最小のエネルギーを与える”という密度汎関数理論^{1,2)}に基づいている。現在までに、全電子を扱うfull-potential linearized augmented plane wave法³⁾と、価電子のみを扱う擬ポテンシャル法⁴⁾の開発、適用を行ってきた。これまでの主な適用対象は、鉄中の窒素不純物が及ぼす磁気的影響⁵⁾、遷移金属酸化物における磁気構造、軌道整列、ヤーン・テラー歪みの関係⁶⁻⁹⁾、高誘電率キャパシタ材料の電子構造¹⁰⁾などである。本報告書は、第一原理計算の適用先の一つとして、シリコン結晶中の窒素不純物を選び、そのエネルギー安定性などを議論したものである。

Czochralski(CZ)法で成長したシリコン単結晶の中に、八面体形状をしたボイドが成長欠陥として存在することが分かっている¹¹⁾。その成長欠陥はゲート酸化膜の信頼性に影響を与えることも知られている¹²⁾。従って、シリコンウェーハを製造する過程において、成長欠陥の数やサイズを制御することは重要なことである。最近、窒素がボイドの大きさを減少させるのに有効なドーパントであることが分かった^{13,14)}。そのため、CZシリコン単結晶への窒素添加の影響

やそのメカニズムが多くの注目を集めている。窒素添加によって、ボイドのサイズの減少とその数の増加が引き起こされるが、その機構としては以下のものが考えられる。

まず、ボイドの凝集温度(1 100℃程度)よりも高い温度で、窒素によって、空孔の数もしくは移動度が減少するという機構が考えられる。また、窒素がボイドの生成核になるという機構や、窒素がボイドの成長を抑制するという機構などが考えられる。ボイド凝集の温度は、窒素添加によって低温側にずれることが分かっている^{15,16)}。窒素がボイドの生成核になるという機構では、ボイドの凝集温度は高温側にずれるはずなので、この機構が働いているのではないことをこの実験結果は示している。しかし、他の三つの機構のうち、どれが一番有効であるかはまだ分かっていない。

これまでに、シリコン中の置換窒素¹⁷⁻¹⁹⁾や窒素ペア²⁰⁾に対して電子状態の計算が行われている。しかし、シリコン中の窒素の様々な配置での安定性は、小さなクラスターを用いた計算²¹⁾以外にはない。そこで、本研究では窒素添加の効果の機構を明らかにするための一歩として第一原理計算を行った。まず初めに、格子間位置や置換位置の単独の窒素について、その局所構造や電子構造を調べた。第二に、Jonesらによって提案された窒素ペアについても調べてみた。窒素ペアと呼ばれる形態は、赤外吸収スペクトルの同位体効果によってその存在が確かめられている²²⁾。ここまでの計算の目的

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-3014

^{*(2)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員

は、単独の窒素と窒素ペアの安定性を比較することにある。その後で、窒素添加とボイド凝集の関係を理解する鍵の一つである窒素ペアと空孔の相互作用について調べた。

2. 計算方法

計算は密度汎関数理論^{1,2)}に基づいて行われた。筆者らは擬ポテンシャル法を採用し、基底関数としては構造最適化を効率良く行うために平面波を用いた。波動関数と電荷密度の平面波展開のカットオフエネルギーについては、それぞれ25Ryと400Ryで充分であることを確認した。窒素のp状態のみVanderbiltの超ソフト擬ポテンシャル^{23,24)}で取り扱い、他の状態についてはTroullierとMartinsによるノルム保存擬ポテンシャル²⁵⁾を採用した。

一般化勾配近似における交換相関エネルギーは、Perdewによって提案されている表式²⁶⁾を用いた。構造の最適化については64個のシリコン原子と窒素原子、もしくは空孔を含むユニットセルで、ブリルアンゾーンにおける和は Γ 点のみで行った。ただし、全エネルギーについては、最適化された局所構造を用いて216個のシリコン原子を含むユニットセル(ブリルアンゾーンにおける和は Γ 点のみ)で再度計算した。構造の最適化の際には、それぞれの原子に掛かる力が0.05eV/Å以下になるまで行った。

3. 結果と考察

3.1 格子間窒素

格子間窒素として、split interstitial site(S位置)、bond center site(B位置)、tetrahedral site(T位置)、hexagonal site(H位置)の単独の窒素の局所構造、電子構造、安定性を調べた。これらの格子間位置については図1に示す。S、B、T、H位置の窒素の相対エネルギーは、それぞれ0eV、0.11eV、1.58eV、2.65eVであり、S、B位置がT、H位置に比べて非常に安定であることが分かる。S位置とB位置のエネルギー差は計算誤差の範囲内であるが、格子間酸素の場合のS位置とB位置のエネルギー差が1.8eVであるのと対照的である。これは、B位置の窒素と酸素の $\angle\text{Si}(1)\text{-X-Si}(2)$ では、窒素の方が酸素に比べて26°も小さいために、窒素の場合にはS位置とB位置が近くなっていることと矛盾しない。

尚、窒素のイオン半径は酸素のイオン半径に比べて0.3Åも大きいことが $\angle\text{Si}(1)\text{-X-Si}(2)$ の角度を小さくしていると解釈できる。酸素の場合には、S位置とB位置のエネルギー差が酸素原子の拡散障壁に相当している。窒素も同じようにS位置とB位置を通して拡散するとすれば、窒素原子の拡散障壁は非常に低いと推定される。しかし、実験的には窒素原子の拡散障壁は2.8eVと酸素よりも高く²⁷⁾、単独の格子間窒素は主な存在形態ではないと推測される。シ

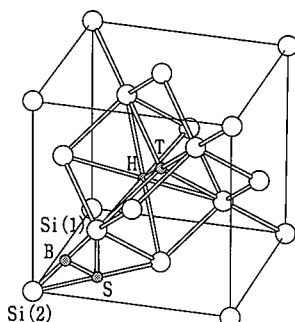


図1 シリコン結晶中の理想的な格子間位置(B, S, H, T位置)
黒丸と白丸はそれぞれシリコン原子と窒素原子。

リコン中の窒素の主な存在状態については後で議論する。

3.2 置換窒素

置換窒素については電子スピン共鳴によって、オンセンター位置よりもオフセンター位置の方が安定であることが分かっている^{28,29)}。図2は置換窒素のエネルギーを窒素のオンセンター位置から $\langle 1\text{-}1\text{-}1 \rangle$ 方向へのずれの関数として表したものである。この図から、オンセンター位置よりも0.67Å程ずれた位置が安定であることが分かる。中性状態でのオンセンター位置とオフセンター位置のエネルギー差は0.09eVであり、実験で得られている値0.07eV²⁹⁾と良く合っている。また、安定位置間のポテンシャル障壁についても、実験値が0.11eV²⁸⁾であるのに対して、計算値は0.14eVと良く合っていることが分かる。

置換窒素の安定性については次式で評価した。

$$E_F = \{E[\text{Si}_{216}\text{N}] + E[\text{Si}_{216}]\} - \{E[\text{Si}_{216}\text{N}] + E[\text{Si}_{216}]\} \\ = -3.88\text{eV} \quad \dots\dots\dots(1)$$

格子間窒素と空孔との結合エネルギーは置換窒素がシリコンの融点近傍の高温においても存在し得ることを示している。しかし、イオン注入で得られたサンプルでは、注入された窒素の10%以下しか置換窒素は検出されていない²⁸⁾。また、floating zone法で作製されたサンプルでは、置換窒素は電気的特性に影響するはずであるのに、ドーパされた窒素の内の1%以下しか電気的特性に寄与していないことが分かっている³⁰⁾。つまり、計算と実験は矛盾する結果を出しているように見える。この矛盾を解決するために、置換窒素が格子間シリコンによって格子間位置に追い出される反応を考えた。

この格子間シリコンによる置換窒素のキックアウトエネルギーは、

$$E_F = \{E[\text{Si}_{216}\text{N}] + E[\text{Si}_{216}]\} - \{E[\text{Si}_{216}\text{N}] + E[\text{Si}_{216}]\} \\ = -3.19\text{eV} \quad \dots\dots\dots(2)$$

で表される。このエネルギーの値から、この反応も融点近傍で起こり得ることが分かる。これらの計算結果は、置換窒素の生成、消滅が空孔と格子間シリコンの消滅を通して起こっていることを示している。もし、融点近傍での空孔や格子間シリコンの濃度が窒素濃度と同程度であるとする、空孔や格子間シリコンの濃度はかなり減少することになる。ただし、高温での空孔や格子間シリコンの濃度は正確には分かっていないため、上の機構が空孔や格子間シリコンの濃度を決める主な機構であるかどうかは分からない。

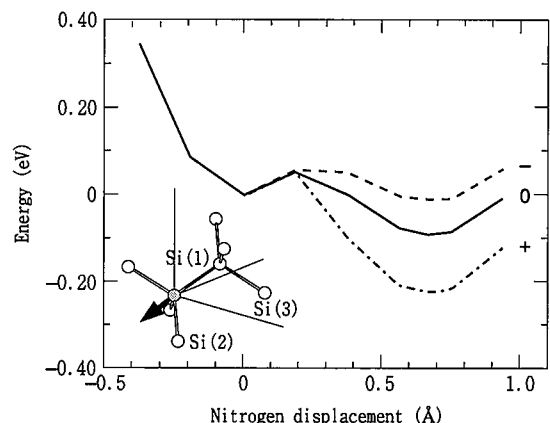


図2 Si_{63}N の全エネルギーの窒素原子の $\langle 1\text{-}1\text{-}1 \rangle$ 方向へのずれ依存性
それぞれの電荷状態で窒素原子がオンセンター位置にあるときの値を全エネルギーの原点とした。黒丸と白丸はそれぞれシリコン原子と窒素原子。図中の矢印は窒素原子のずれの方向、つまり $\langle 1\text{-}1\text{-}1 \rangle$ 方向。

3.3 窒素ペア

窒素ペアについては、IRスペクトルの同位体効果によってその存在が確かめられている²²⁾。窒素ペアの構造については、第一原理に基づく $N_2Si_{44}H_{42}$ のクラスター計算によって提唱されている²⁰⁾。筆者らも隣接する二つのS位置の窒素の構造を最適化し、Jonesらとほぼ同じ構造を得た(図3参照)。窒素ペアの安定性の評価については、窒素ペアの結合エネルギーとして、

$$E_F = \{E[Si_{216}N_2] + E[Si_{216}]\} - \{E[Si_{216}N] + E[Si_{216}N]\} \\ = -4.3\text{eV} \quad \dots\dots\dots(3)$$

を考えた。その上で、この結合エネルギーと原子の配置のエントロピーを考慮して、全ての窒素の内の窒素ペアの割合を温度の関数として求めた。

Bloch¹⁾らは空孔と格子間シリコンについて全エントロピーの内の配置のエントロピーの寄与はほぼ3分の1で、残りは振動のエントロピーであると報告した³¹⁾。しかし、空孔や格子間シリコンの生成と異なり、格子間シリコン原子二つから窒素ペアが生成される場合には、振動のエントロピーはあまり変化しないと考えられるため、配置のエントロピーが主であると仮定した。

そこで、二つの格子間シリコンから窒素ペアが生成される際の自由エネルギーの変化を以下のように表した。

$$\Delta F = aN_N E_F - T\Delta S \\ \Delta S \cong k_B \ln \left\{ \frac{N_i!}{(N_N - aN_N)!(N_i - N_N + aN_N)!} \times \frac{(N_N - aN_N)!}{(aN_N)!(N_N - 2aN_N)!} \right\} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 N_i はシリコン中の格子間位置の数、 N_N 、 $(1-2a)N_N$ 、 aN_N はそれぞれ、全ての窒素の数、単独窒素の数、窒素ペアの数である。全ての窒素に対する窒素ペアの割合は、(4)式の ΔF を a について極小化させることによって求められる(図4参照)。この図から、シリコンの融点(1410℃)近傍でも、大半の窒素は窒素ペアになっ

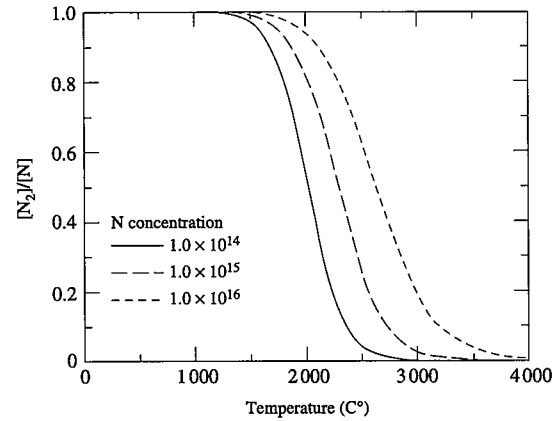


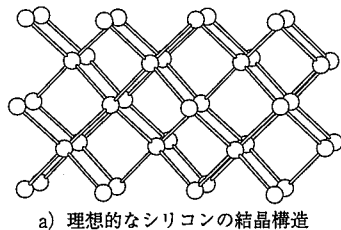
図4 全窒素に対する窒素ペアの割合
図中の窒素濃度の単位はatoms/cm³。

ていることが分かる。3.1節で、窒素の拡散障壁の計算値と実験値の相違から、窒素の主な形態は格子間窒素ではないことを議論した。窒素ペアが主な存在形態であるとする結論は、3.1節での議論と矛盾しない。

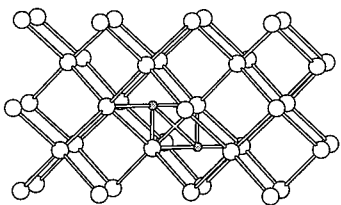
3.4 窒素ペアと空孔の相互作用

まず、窒素ペアと空孔の相互作用として、窒素ペアを構成する二つの窒素を結び付けているシリコン原子の一つが空孔に置き換わる場合を考えた(図5(a)参照)。この場合には、一つの窒素原子は空孔位置に移動して置換位置に入り(N(1))、もう一方の窒素はB位置に移動する(N(2))。B位置に入った窒素の周りの局所構造は、 $\angle Si-N(2)-Si=143^\circ$ 、 $Si-N(2)$ のボンド長は1.07Åとなっており、B位置の単独の窒素に比べていずれも大きい。これは、N(1)が置換位置に入ったことによって、 $Si-N(1)$ のボンド長が、B位置に単独の窒素がある場合の隣の $Si-Si$ のボンド長よりも0.2Å短くなったことに起因している。もう一つの窒素ペアと空孔の相互作用のケースとして、空孔位置に窒素分子のような形態で窒素が入る場合を考えた(図5(b)参照)。この場合の $Si-N$ のボンド長は、置換窒素の短い $Si-N$ の距離とほぼ同じである。また、窒素原子同士の距離は、通常の窒素分子が1.1Åであるのに対して1.44Åと非常に長くなっている。

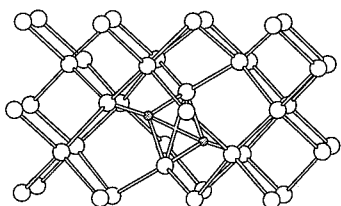
これらの窒素ペアと空孔から成る複合体(N_2V)の安定性を、次の式で評価した。



a) 理想的なシリコンの結晶構造

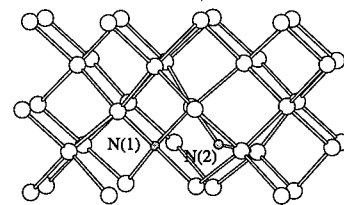


b) a)の中に二つの窒素原子を隣り合う二つの理想的なS位置に置いたときの構造

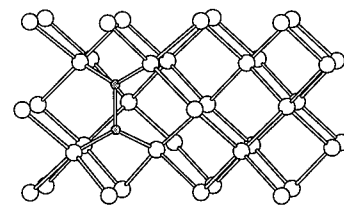


c) b)を最適化した構造

図3 窒素ペアの構造
黒丸と白丸はそれぞれシリコン原子と窒素原子。



a)一つの窒素原子が置換位置N(1)に入り、もう一つの窒素原子はB位置N(2)に入った場合



b) 空孔位置に窒素分子のような形態で窒素が入った場合

図5 窒素原子二つと空孔一つから成る複合体。
黒丸と白丸はそれぞれシリコン原子と窒素原子。

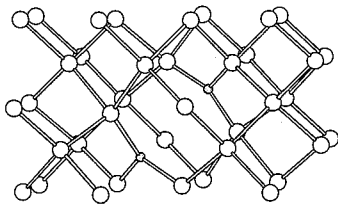


図6 窒素原子二つと空孔二つから成る複合体
窒素原子は隣り合う二つのシリコン原子位置を占める。黒丸と白丸はそれぞれシリコン原子と窒素原子。

$E_F = \{E[\text{Si}_{215}\text{N}_2] + E[\text{Si}_{216}]\} - \{E[\text{Si}_{216}\text{N}_2] + E[\text{Si}_{215}]\} \dots\dots(5)$
この窒素ペアと空孔の結合エネルギーは、上の二つの複合体に対して、それぞれ -1.14eV と -1.29eV であった。置換窒素とB位置の格子間窒素から成る複合体の方が、空孔位置にある窒素分子形状の複合体に比べて若干不安定であった。但し、この結合エネルギーからは、ボイドの凝集温度近傍において、 N_2V が安定に存在するとは考えられない。

次に、 N_2V にもう一つ空孔が付着する場合を考えた。この場合には、空孔がB位置にある窒素の隣りのシリコン原子位置に来ることを考えたが、すると、B位置にあった窒素は空孔が入った置換位置に移動することが分かった。結果として、図6にあるように、隣り合う二つのシリコン原子位置が窒素原子に占められることになる(N_2V_2)。3本のSi-Nのボンド長は置換窒素の短いSi-Nの距離とほぼ同じである。 N_2V にもう1つ空孔を加えたときの結合エネルギーは、

$$E_F = \{E[\text{Si}_{214}\text{N}_2] + E[\text{Si}_{216}]\} - \{E[\text{Si}_{215}\text{N}_2] + E[\text{Si}_{215}]\} \\ = -4.55\text{eV} \dots\dots(6)$$

で表される。窒素ペアから N_2V_2 が生成される際の自由エネルギーの変化を下の式で見積った。

$$\Delta F = aVE_a + bVE_b - T\Delta S$$

$$\Delta S = k_B \ln \left\{ \frac{N_f!}{N_N!(N_S - N_N)!} \times \frac{(N_S - N_N)!}{(N_S - N_N!(1-a-b)V)!((1-a-b)V)!} \right. \\ \left. \times \frac{N_N!}{(N_N - aV)!(bV)!((a-b)V)!} \right\} \dots\dots(7)$$

ここで、 aV と bV は、それぞれ N_2V と N_2V_2 に補足された空孔の数、 N_S はシリコンの格子点の数、 N_N は窒素ペアの数である。

N_2V と N_2V_2 に補足される空孔の数は、上の自由エネルギー変化を適当な空孔と窒素の濃度を設定して a と b について極小化することによって求められる。図7の細線と太線は、それぞれ N_2V と N_2V_2 に補足された空孔の濃度を示している。 N_2V に補足される空孔の濃度は、 N_2V_2 に補足される空孔の濃度に比べて非常に僅かである。その上、温度が下がるにつれて、殆どの空孔が N_2V_2 に補足されてしまうために、 N_2V に補足される空孔の濃度は下がっていく。 N_2V_2 に補足された空孔の濃度は少なくとも 1300°C で窒素ペアの濃度と一致する。

(7)式では自由エネルギー変化に対するエントロピーの寄与としては、配置のエントロピーしか考えていない。しかし、窒素ペアと空孔から N_2V や N_2V_2 が生成される際には、空孔が消滅するため、振動のエントロピーの寄与を無視することができなくなる。Blochlらによると、空孔の振動のエントロピーは $4k_B$ であるので、空孔消滅に対する振動のエントロピーを(7)式に加えると、 N_2V_2 の生成される温度が 200°C ほど下がることになる。つまり、窒素ペアは 1100

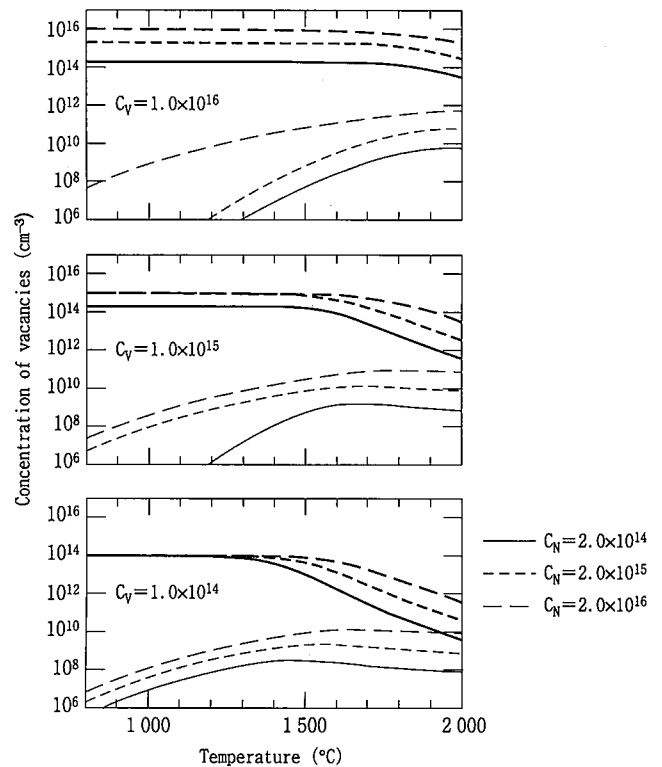


図7 窒素原子と空孔から成る複合体に含まれる空孔濃度の温度依存性
細線と太線はそれぞれ、 N_2V と N_2V_2 に補足された空孔の濃度を示している。図中の空孔濃度、窒素濃度の単位はatoms/cm³。

$^\circ\text{C}$ よりも高い温度で空孔と相互作用して、 N_2V_2 が生成されると考えられる。この機構は空孔の濃度や移動度を減少させる可能性がある。

一方、 N_2V_2 は格子間シリコンによって窒素ペアに戻るができる。その際の結合エネルギーは、

$$E_F = \{E[\text{Si}_{216}\text{N}_2] + 2 \times E[\text{Si}_{216}]\} - \{E[\text{Si}_{214}\text{N}_2] + 2 \times E[\text{Si}_{217}]\} \\ = -8.45\text{eV} \dots\dots(8)$$

で表される。この反応が融点近傍で頻繁に起こるとすると、空孔と格子間シリコンの濃度はかなり減少しなければならない。しかし、融点近傍での空孔と格子間シリコンの濃度は正確には分かっていないので、置換窒素の時の議論と同様に、この反応が空孔と格子間シリコンの濃度を決めているか否かを判断することはできない。

その上、この反応が起きるためには、 N_2V という中間状態を経なければならない。 N_2V_2 と格子間シリコンから N_2V が生成される際のエネルギーは、

$$E_F = \{E[\text{Si}_{215}\text{N}_2] + E[\text{Si}_{216}]\} - \{E[\text{Si}_{214}\text{N}_2] + E[\text{Si}_{217}]\} \\ = -2.52\text{eV} \dots\dots(9)$$

である。この反応が融点近傍で起きるためには、より大きな負のエネルギーが必要である。以上のことから、シリコン結晶成長の過程を考える際には、熱平衡のみではなく、動的な効果を考慮する必要があるといえる。

4. 結 言

シリコン中における様々な窒素の状態について第一原理計算を用いて調べた。格子間位置の窒素については、S位置、B位置がH位置、T位置に比べて、かなり安定であることが分かった。S位置とB位置の全エネルギーはほぼ同じであった。このことは、格子間位置

の酸素がS位置とB位置では1.8eVのエネルギー差があることと対照的である。S位置とB位置のエネルギー差は拡散の活性化エネルギーと考えることができるので、もし、格子間位置の単独窒素がシリコン中の窒素の主な存在状態であったとすると、窒素は酸素よりも速く拡散することが予想される。置換窒素は、実験に反して安定であることが分かった。置換窒素に関する実験と計算の矛盾は、格子間シリコンによって置換窒素は格子間位置に追い出されることで解消することができる。窒素ペアは格子間位置の単独窒素に比べて4.3eV安定で、シリコンの融点近傍においても窒素ペアが存在し得ることを示している。

窒素ペアと空孔との相互作用を考えるために、二つの N_2V 複合体を考えた。一つは、一つの窒素が置換位置に移動し、もう一つの窒素がB位置に移動するものであり、もう一つは、窒素原子が窒素分子の構造を空孔位置で取るというものである。両者の N_2V 複合体の結合エネルギーはボイドの凝集温度においては安定ではなかった。もう一つの空孔が N_2V に加わると、二つの窒素原子が隣り合う置換位置に入って N_2V_2 が生成される。窒素ペアと二つの空孔から N_2V_2 が生成される際の結合エネルギーは-5.69eVで、熱平衡を考える限りはボイドの凝集温度で N_2V_2 が存在し得ることを示している。 N_2V_2 の生成は空孔の濃度や移動度に影響を及ぼす可能性がある。

参考文献

- 1) Hohenberg,P., Kohn,W.:Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- 2) Kohn,W., Sham,L.J.:Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- 3) 寺倉清之, 浜田典昭:固体物理. 19, 448 (1984)
- 4) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之:固体-構造と物性. 岩波書店, 1994, p.60
- 5) Sawada,H., Nogami,A., Matsumiya,T., Oguchi,T.: Phys. Rev. B 50, 10004 (1994)
- 6) Sawada,H., Hamada,N., Terakura,K., Asada,T.: Phys. Rev. B 53, 12742 (1996)
- 7) Sawada,H., Morikawa,Y., Terakura,K., Hamada,N.: Phys. Rev. B 56, 12154 (1997)
- 8) 寺倉清之, 澤田英明, Solov'yev, I., 浜田典昭: 固体物理. 32, 273 (1997)
- 9) Sawada,H., Terakura,K.:Phys. Rev. B 58, 6831 (1998)
- 10) Sawada,H., Kawakami,K.:J. Appl. Phys. 86, 956 (1999)
- 11) Itsumi,M., Tomita,M., Yamawaki,M.:J. Appl. Phys. 78, 1940 (1995)
- 12) Ishii,H., Shiratake,S., Oka,K., Motonami,K., Koyama,T., Izumitani,J.: Jpn. J. Appl. Phys. 35, L1385 (1996)
- 13) 大橋渡, 碓敦, 太田泰光, 立川昭義, 出合博之, 横田秀樹, 星野泰三: 第46回応用物理学連合講演会 講演予稿集. No.1, 1999, p.468
- 14) 加藤正弘, 玉塚正郎, 飯田誠, 竹野博, 音川孝雄, 榊井積: 第46回応用物理学連合講演会 講演予稿集. No.1, 1999, p.470
- 15) 飯田誠, 加藤正弘, 竹野博, 玉塚正郎, 速見善範, 木村雅規, 榊井積: 第60回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集. No.1, 1999, p.356
- 16) 最勝寺俊昭, 中島広貴, 石川文敬, 薄窪三雄, 中村浩三, 富岡純輔: 第60回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集. No.1, 1999, p.356
- 17) DeLeo,G.G., Fowler,W.B., Watkins,G.D.:Phys. Rev. B 29, 3193 (1984)
- 18) Hjalmarson,H.P., Jennison,D.R.:Phys. Rev. B 31, 1208 (1985)
- 19) Schultz,P.A., Messmer,R.P.:Phys. Rev. B 34, 2532 (1986)
- 20) Jones,R., Oberg,S., Rasmussen,F.B., Nielsen,B.B.: Phys. Rev. Lett. 72, 1882 (1994)
- 21) Gali,A., Miro,J., Deak,P., Ewels,C.P., Jones,R.: J. Phys.: Condens. Matter 8, 7711 (1996)
- 22) Stein,H.J. : Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors, Coronado, California, 1984, edited by L. C. Kimerling, J. J. M. Parsey, Warrendale, PA, 1985, The Metallurgical Society of AIME, p.839
- 23) Vanderbilt,D.:Phys. Rev. B 41, 7892 (1990)
- 24) Laasonen,K., Pasquarello,A., Car,R., Lee,C., Vanderbilt,D.: Phys. Rev. B 47, 10142 (1993)
- 25) Troullier,N., Martins,J.L.:Phys. Rev. B 43, 1993 (1991)
- 26) Perdew,J.P., Burke,K., Ernzerhof,M.:Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- 27) Itoh,T., Abe,T.:Appl. Phys. Lett. 53, 39 (1988)
- 28) Brower,K.L.:Phys. Rev. B 26, 6040 (1982)
- 29) Murakami,K., Kuribayashi,H., Masuda,K.:Phys. Rev. B 38, 1589 (1988)
- 30) Tajima,M., Masui,M., Abe,T., Nozaki,T.: Jpn. J. Appl. Phys. 20, L423 (1981)
- 31) Blochl,P., Smargiassi,E., Car,R., Laks,D.B., Andreoni,W., Pantelides,S.T.: Phys. Rev. Lett. 70, 2435 (1993)