

GaN(0001)表面の再構成構造

—第一原理計算とSTMによるアプローチ—

大野隆央・Qi-Kun XUE*・桜井利夫*

金属材料技術研究所 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

*東北大学金属材料研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(1999年11月22日受理)

Atomic Structures of GaN(0001) Reconstructed Surfaces

—Approach Using First-Principles Simulation and STM Measurement—

Takahisa OHNO, Qi-Kun XUE* and Toshio SAKURAI*

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received November 22, 1999)

Atomic structures of Ga-polar GaN(0001) reconstructed surfaces have been investigated by using first-principles total energy calculations as well as scanning tunneling microscopy measurements. It is found that the 2×2 , 4×4 , and 5×5 reconstructed structures of Ga-polar GaN(0001) surfaces consist of Ga adatoms adsorbed on the Ga-terminated surface bilayer.

1. はじめに

GaNや他のIII族窒化物半導体は、高輝度青色・緑色・白色発光ダイオードの実用化や青紫色レーザーダイオードの実現により、多くの研究者の関心を集めている¹⁾。さらに、III族窒化物半導体はワイドバンドギャップ半導体として非常に魅力的な物性値をもち、高耐圧、高周波、高温動作のパワー電子デバイスとしても重要な材料である。III族窒化物半導体は、原子半径、電気陰性度、凝集エネルギーなどが大きく異なる原子種から構成されている。そのため、立方晶構造(zinc blende)と六方晶構造(wurtzite)の両方が存在する、大きいバンドギャップをもつ、共有結合性とイオン結合性をもつなど、GaAsなどの従来のIII-V族化合物半導体と比べて多くの興味ある特徴を持っている。

現在、多くの窒化物デバイスはwurtzite構造GaNの[0001]軸(c軸)へのエピタキシャル成長を用いて作製

されている。GaNのエピタキシャル成長では、他の材料系のように格子整合する基板材料がないことが大きな問題である。実際の結晶成長では、サファイア(α - Al_2O_3)基板が最もよく用いられている。サファイア以外にも、SiC、GaAsなどのIII-V族化合物半導体、Si、MgOなどが試みられている。サファイアは約16%とGaNとの格子整合性は必ずしも良くないが、化学的安定性から最も成功している基板材料である。SiCは格子定数や熱膨張計数の点からは最も整合性が良く、また耐熱性の材料であり高基板温度でのGaN成長にはサファイア同様に適している。

この基板材料の問題のため、当初はエピタキシャル成長によりGaNの良質な表面が得にくく、反射高速電子線回折(RHEED)によるその場観察などのGaN成長表面に関する研究はほとんど進展しなかった。しかし、最近、高効率な窒素プラズマソースの出現などにより、良く制御された清浄平坦表面を得ることが容易になり、成長表面に関する報告が相次ぐようになった。その結果、GaN表面は従来のIII-V族化合物半導体とは異なる特徴

E-mail: ohno@nrim.go.jp

的な再構成構造を示すことが明らかになってきた。この GaN 再構成表面の原子的構造に関する知見はエピタキシャル成長過程を理解し制御するために本質的なものである。本稿では、我々が行った第一原理計算と走査トンネル顕微鏡 (STM) による GaN(0001) 再構成表面の構造解析について報告する。

wurtzite 構造 GaN 表面の重要な特徴は、その極性である。すなわち、最表面 Ga-N 2 重原子層が Ga 原子層で終端された (0001) 表面 (Ga 面) と N 原子層で終端された (000 $\bar{1}$) 表面 (N 面) の 2 種類の極性表面が存在する。Ga 面および N 面ともにエピタキシャル成長により作製することができる^{2~6)}。まず、N 面に関して少し説明する。GaN(000 $\bar{1}$) 表面 (N 面) は、通常、サファイア基板上に N₂ プラズマソースを用いた分子線エピタキシー法 (MBE) により GaN を直接成長させることにより作製される。この N 面の再構成構造は STM や RHEED により観測され、また第一原理計算も行われている。Smith らの報告^{2~4)}によると、N 面は、表面 Ga 吸着量の増加に従って、1×1, 3×3, 6×6, c(6×12) などの再構成構造を示す。1×1 構造は、最表面 N 原子層の各 N 原子の真上に Ga 原子が吸着した構造で、表面 Ga 吸着量は 1 原子層であると考えられている。3×3, 6×6, c(6×12) などの再構成構造は、この 1×1 構造の 1 原子層 Ga 吸着層の上にさらに 1 原子層以下の Ga 原子を吸着させることにより形成される。このような高次の再構成構造は 300℃ 以下でのみ存在し、高温では 1×1 構造へ可逆的な相転移をする。この相転移は、1×1 構造上の Ga 吸着原子の秩序-無秩序転移と考えられている。

我々は GaN(0001) 表面 (Ga 面) を、水素エッチングと Si ビーム下での熱処理の 2 段階法により準備された Si 終端の 6H-SiC(0001) 表面を基板としたプラズマ支援 MBE 法で作製し、2×2, 4×4, 5×5 などの再構成構造を観測した³⁾。SiC-(3×3) 表面に 750℃ で 150 Å 程度の AlN バッファ膜をまず蒸着し、次に Ga 過剰条件下で 650℃ で GaN 膜を成長した。GaN 成長は N プラズマを切った後 650℃ で 2 原子層の Ga 原子を蒸着して終了する。成長した表面は 1×1 RHEED パターンを示し、表面 Ga 吸着量は 1 原子層よりわずかに少ないと考えられる。2×2 構造はクエンチした成長表面に室温で 1 原子層の Ga を蒸着し、200℃ で 10 分間アニールすることにより得られた。良質な Ga 面の成長時には 2×2 RHEED パターンが観測され、2×2 構造は安定な成長表面であると考えられる⁶⁾。この 2×2 RHEED パターンは上で説明した N 面では決して観測されておらず、2×2 構造の観測自体が成長した GaN 表面が Ga 極性である強い証拠となる。4×4, 5×5 構造は 2×2 表面を 350~400

℃で 10 分間アニールすることにより得られるが、この 2 つの相の形成条件に明確な相違は見出していない。

2. 第一原理的解析手法

第一原理計算と STM 観察は、このような GaN(0001) 表面上に観測される表面再構成の原子的構造を調べる強力な手段である。我々は、GaN(0001) 表面に関する第一原理計算を行い、STM 観察と比較することにより、2×2, 4×4 再構成の構造モデルを提案した³⁾。様々な再構成構造モデルの安定性を調べるためには、その表面形成エネルギーを計算することが必要である。表面形成エネルギーは電荷密度汎関数法に基づいた第一原理計算手法を用いて高精度に計算することができる⁷⁾。我々の計算では、交換相関エネルギーに関しては局所密度近似を用いた。Ga 原子および N 原子のイオン核からのポテンシャルは第一原理的擬ポテンシャル法を用いて表わした⁸⁾。この時、Ga 原子の 3d 電子は内殻電子として取り扱うが、4s, 4p 価電子状態との重なりが大きいので、交換相関エネルギーの計算では Ga 3d 電子の効果を部分内殻電荷補正により考慮した⁹⁾。電子の波動関数は、運動エネルギーが 20.25 Ry までの平面波を基底関数として展開した。計算により得られた wurtzite 構造 GaN における Ga-N 結合長は 1.99 Å であり、1.95 Å の実験値をよく再現している。また、体積弾性率も 174 GPa と計算され、195 GPa の実験値との一致は良い。結合長と体積弾性率は、結晶の構造と硬さを表すもので第一原理計算の精度の指標となっており、本計算の信頼性を裏付けている。

GaN 表面に現れる様々な再構成構造は異なる Ga 原子数および N 原子数をもっており、したがって、その表面形成エネルギーは Ga 原子および N 原子の化学ポテンシャルに依存することになる。Ga 原子の化学ポテンシャルの許される最大値は、バルク Ga 金属の原子当たりのエネルギー、 $E(\text{bulk Ga})$ 、に等しい。もしこれより大きくなれば、バルク Ga 金属が形成されることになる。N 原子の化学ポテンシャルは N 原子の最も安定な相である N₂ 分子の原子当たりのエネルギーより大きくなれない。さらに、Ga 原子と N 原子の化学ポテンシャルは独立に変化するのではなく、エピタキシャル成長条件の下では、その和はバルク GaN のエネルギーに等しいと考えられる。このような条件をまとめると、Ga 原子の化学ポテンシャル、 $\mu(\text{Ga})$ 、の熱力学的に許容される範囲は、 $E(\text{bulk Ga}) - \Delta H < \mu(\text{Ga}) < E(\text{bulk Ga})$ 、となる。ここで、 ΔH はバルク GaN の形成エネルギーを表し、 $\Delta H = E(\text{bulk Ga}) + E(\text{N}_2) - E(\text{bulk GaN})$ 、で与えられる。我々の計算では、バルク GaN の形成エネルギーは 1.4 eV

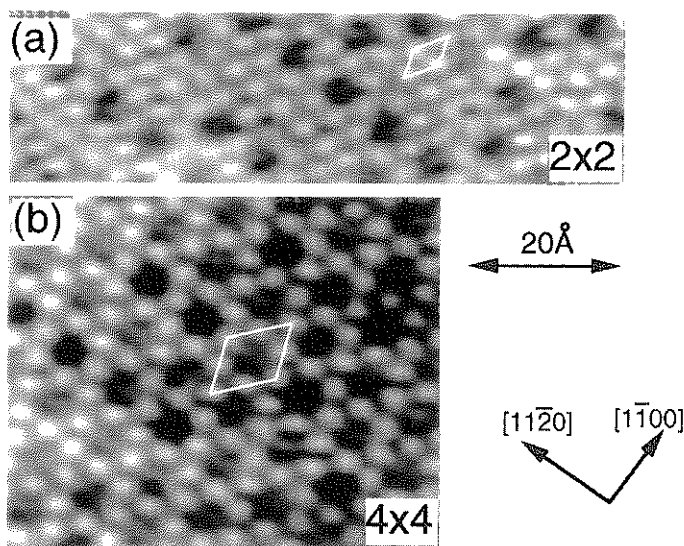


Fig. 1 Filled states STM images of (a) GaN(0001)- 2×2 phase (at -3.0 V) and (b) 4×4 phase (at -2.8 V).

と計算され、 1.14 eV の実験値とよく一致している。

3. GaN(0001)- 2×2 構造モデル

まず、GaN(0001) 表面の 2×2 再構成構造について考える。Fig. 1 (a) に 2×2 構造の占有状態に対する典型的な STM 像を示す。明るいスポットが三角格子状に 6.4 Å の間隔で規則的に並んでおり、明らかな 2×2 の対称性を持っている。この 2×2 再構成に関しては、Fig. 2 に示す 3 種類の構造モデル、すなわち、Ga 吸着構造、N 吸着構造、Ga 空孔構造、が考えられる。

Fig. 2 (a) に示す 2×2 Ga 吸着構造では、Ga 吸着原子は表面第 2 層の N 原子の真上にある T4 位置に吸着している。他の吸着位置として、吸着原子の下に表面原子が存在しないホー位置である H3 位置が考えられる。エネルギー計算により Ga 吸着原子の安定位置を調べた結果、T4 位置が H3 位置より 0.25 eV/ (2×2 単位胞) だけ安定であることがわかった。この安定性の違いは、負に帯電した Ga 吸着原子と表面第 2 層 N 原子との間の静電的な引力に起因するものである。T4 位置では、H3 位置と異なり、Ga 吸着原子の真下に表面第 2 層 N 原子が存在するため、静電的な引力により安定な構造となるのである。Fig. 3 (a) に、力の計算により構造最適化された 2×2 Ga 吸着構造の模式図を示す。T4 位置の Ga 吸着原子は、結合する 3 個の表面 Ga 原子の作る平面の上 1.71 Å に位置し、その Ga-Ga 結合長は 2.53 Å である。Ga 吸着原子と結合しない表面第 1 層 Ga 原子 (Ga

(a) Ga-adatom model (T4) (b) N-adatom model (H3)

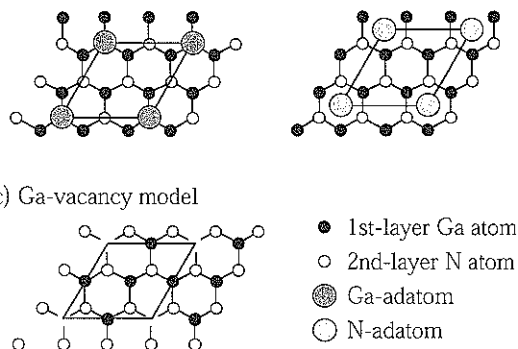


Fig. 2 Atomic structure models for the GaN(0001)- 2×2 reconstructed surfaces (in top view): (a) Ga-adatom model, where a Ga-adatom is located at the T4 site right above the second-layer N atom, (b) N-adatom model, where a N-adatom sits at the H3 hollow site, and (c) Ga-vacancy model.

レスト原子) は下 (結晶内部) 方向に緩和し、その結果、Ga 吸着原子と結合している他の表面 Ga 原子より 0.43 Å に下に位置する。この表面 Ga 層の垂直方向の緩和は Ga-N 原子層間距離のバルク値 (0.66 Å) の 65% 程に相等するものであり、したがって、表面 Ga-N 2 重原子層には大きな歪みが貯まっていると考えられる。この格子緩和により、Ga レスト原子は sp^2 型混成軌道を形成する。Ga レスト原子の $4p_z$ 軌道ダングリングボンドから

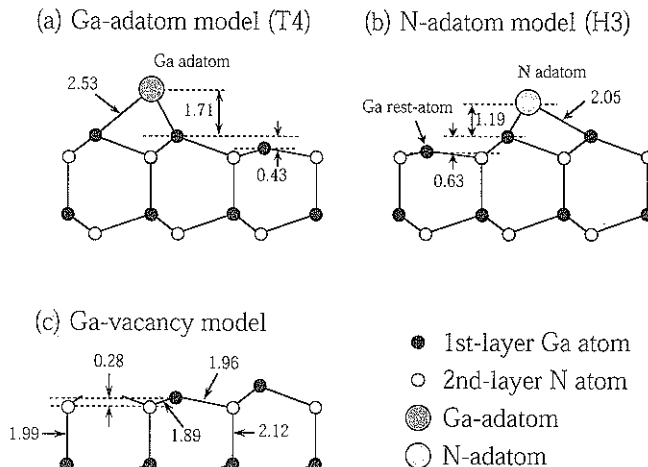


Fig. 3 Atomic structures of the optimized GaN(0001)- 2×2 reconstructed surfaces (in side view): (a) Ga-adatom model, (b) N-adatom model, and (c) Ga-vacancy model.

Ga 吸着原子-Ga 表面原子間の結合軌道に電子が移動し、表面は半導体的になる。Ga 吸着原子と Ga レスト原子のダングリングボンドは空になっている。

Fig. 2 (b) に示す 2×2 N 吸着構造では、N 吸着原子は H3 位置に吸着している。負に帯電した N 吸着原子と表面第 2 層 N 原子との間の静電的な斥力のため、H3 位置が T4 位置より $0.84 \text{ eV}/(2 \times 2 \text{ 単位胞})$ だけ安定となるのである。Fig. 3 (b) に示すように、H3 位置の N 吸着原子は、結合する 3 個の表面 Ga 原子の作る平面の上 1.19 Å に位置する。この Ga-N 結合長は 2.05 Å であり、バルク中での Ga-N 結合長 (1.99 Å) より 3% 伸びている。N 吸着原子は p^3 的結合状態をとり、表面 Ga 原子との結合角は 90° に近い。N 吸着原子と結合しない Ga レスト原子は下方向に大きく緩和し、N 吸着原子と結合している他の表面 Ga 原子より 0.63 Å も下に位置する。Ga レスト原子の $4p_z$ 軌道ダングリングボンドから N 吸着原子のダングリングボンドに電子が移動し、表面は半導体的になる。

2×2 Ga 空孔構造 (Fig. 2 (c)) は表面 2×2 単位胞から 1 個 Ga 原子を取り去ることで得られる。この Ga 空孔構造は N 吸着構造と同じ表面組成を持つ。これは、Ga 空孔構造にバルク GaN から 1 個の GaN 原子対を加えれば、N 吸着構造の組成になるからである。したがって、Ga 空孔構造と N 吸着構造の表面形成エネルギーの差、すなわち相対的安定性は、原子の化学ポテンシャルに依存しないものとなる。計算によると、Ga 空孔構造は N 吸着構造より $0.63 \text{ eV}/(2 \times 2 \text{ 単位胞})$ エネルギー的に

高い。 2×2 Ga 空孔構造では、Ga 空孔周囲の表面第 2 層 N 原子が 3 配位となる。この 3 配位 N 原子の数は同じく 3 配位である表面 Ga 原子の数と同数である。表面 Ga 原子は下方向に大きく緩和する。実際、表面 Ga-N の層間距離はバルクでの値の 0.66 Å から 0.28 Å へと圧縮され、これに伴い、Ga 空孔周囲の表面 Ga-N 結合長はバルクでの値の 1.99 Å から 1.89 Å へと小さくなる (Fig. 3 (c))。この表面緩和により、表面 Ga 原子は sp^2 型混成軌道を形成する。表面 Ga 原子のダングリングボンドから 3 配位 N 原子のダングリングボンドへと電荷が移動し、その結果、表面は半導体的になる。

これら 2×2 再構成構造の示す STM 像をシミュレートするために、電荷密度分布の計算を行った。具体的には、フェルミ準位の下 2 eV の領域にある価電子バンドからの電荷密度の和を計算した。この電荷密度分布の和は占有状態の STM 観測像に対応すると考えられる。 2×2 Ga 吸着構造では、Ga レスト原子のダングリングボンドは占有されていないので、電荷密度分布の和 (Fig. 4 (a)) は Ga 吸着原子からの寄与によるものである。 2×2 N 吸着構造では、N 吸着原子のダングリングボンドを占有した電子が電荷密度分布 (Fig. 4 (b)) に寄与する。 2×2 Ga 空孔構造では、表面 Ga 原子が下方向に大きく緩和するため、Ga 空孔周囲の 3 配位 N 原子のダングリングボンドを占有する電子が表面により近付き、電荷密度分布 (Fig. 4 (c)) に寄与する。しかし、その電荷密度分布は空間的に分裂しており、STM 観測像 (Fig. 1 (a)) との一致はあまり良くない。

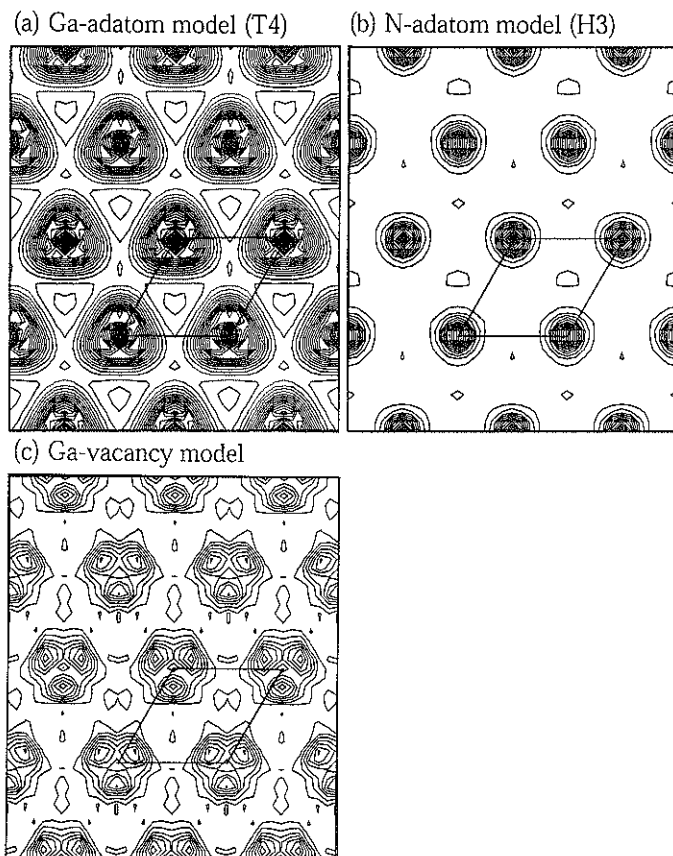


Fig. 4 Surface charge density distributions calculated for the GaN(0001)- 2×2 surfaces: (a) Ga-adatom model, (b) N-adatom model, and (c) Ga-vacancy model. The local density of states is integrated from the valence bands covering about 2 eV below the Fermi level, which is cut at 1.3 Å above the outermost surface layer.

Fig. 5 に、 2×2 再構成構造の表面形成エネルギーを Ga 原子の化学ポテンシャルの関数として示す。図からわかるように、Ga 過剰の条件下では Ga 吸着構造が、N 過剰の条件下では N 吸着構造が、それぞれ最も安定な表面構造である。しかし、我々の GaN 表面は Ga 過剰条件下で作製されており、表面が N 過剰になることは考えにくく、N 吸着構造はモデル構造から除外される。一方、Ga 空孔構造は N 吸着構造よりエネルギー的に不安定であり、また STM 像の一致も良くない。したがって、Ga 吸着構造が最も妥当な 2×2 構造モデルであると考えられる。

4. GaN(0001)- 4×4 構造モデル

次に、 4×4 再構成構造を考える。Fig. 1(b) に示す STM 観察像からわかるように、 4×4 構造は 2×2 構造 (Fig.

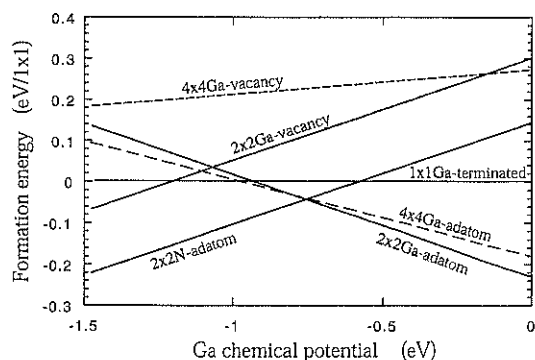


Fig. 5 Surface formation energy of the GaN(0001) surface as a function of the Ga chemical potential, scaled with respect to the bulk-terminated Ga- 1×1 surface.

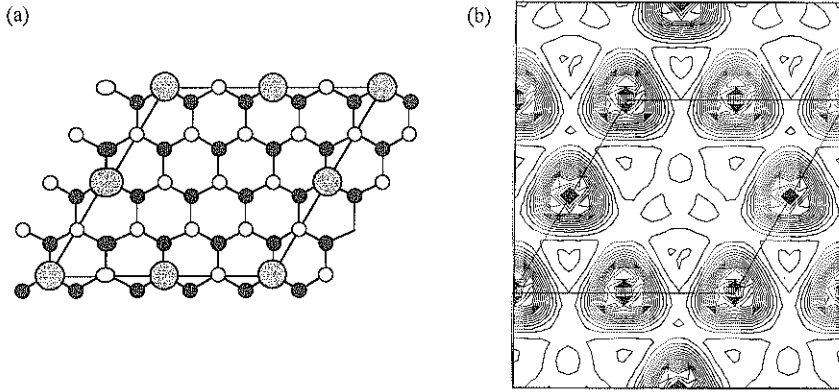


Fig. 6 (a) Atomic structure and (b) surface charge density distribution for the 4×4 Ga-atom model.

1 (a) の明るいスポットが消失することにより得られる。200℃ から 300℃ にアニールする間、2×2 構造と 4×4 構造は常に共存している。温度を上げるに従って 4×4 構造に変化することから、4×4 構造は 2×2 構造から Ga 原子が脱離することにより形成されと考えられる。そこで、我々は 4×4 構造に対して Ga 吸着原子が欠損した構造モデル、4×4 Ga 吸着構造 (Fig. 6 (a)) を提案した。この構造モデルは、「III 族原子のダングリングボンドを空にし、V 族原子のダングリングボンドを満たし、表面を半導体的にする」という、従来の III-V 族化合物半導体の表面再構成を探る指導原理である電子数カウンティング規則を満足していない。しかし、4×4 Ga 吸着構造モデルに対する電荷密度分布と STM 観測像 (Fig. 6 (b) と Fig. 1 (b)) は良く一致している。また、Fig. 5 からわかるように、4×4 Ga 吸着構造は Ga 原子の化学ポテンシャルの広い範囲 ($-0.72 \text{ eV} < \mu (\text{Ga}) < 0.0 \text{ eV}$) で、2×2 Ga 吸着構造を除く他の全ての構造モデルよりエネルギー的に安定である。さらに、4×4 Ga 吸着構造は、2×2 Ga 吸着構造と 1×1 Ga 終端構造への相分離に対して $0.13 \text{ eV} / (4 \times 4 \text{ 単位胞})$ だけ安定である。4×4 Ga 吸着構造では最表面の Ga 吸着原子層に現れる Ga 空孔が三角格子状に配列している。負に帯電した Ga 吸着原子の間の静電的な斥力が Ga 空孔の三角格子の配置、すなわち、4×4 Ga 吸着構造を安定化していると考えられる。

2×2 再構成における Ga 空孔構造モデルに対する Ga 吸着構造モデルの優位性は、4×4 構造の研究により一層確かなものとなる。2×2 構造から 4×4 構造へと変化する時、STM 観測像では各 4×4 単位胞から 2×2 スポットが 1 つ消え暗くなる。仮に 2×2 Ga 空孔構造モデルが正しいと仮定する。すると、STM 像の 4×4 構造への変

化を説明するためには、Ga 原子や N 原子を表面から削除、表面に付加したり、Ga 原子と N 原子を置換するなどにより、占有された N 原子のダングリングボンドから電子を取り去ることが必要である。2×2 Ga 空孔構造から出発して、我々は 4×4 再構成に対する多数の可能な構造モデルを考察した。このような 4×4 Ga 空孔構造モデルの典型的な 1 例を Fig. 7 (a) に示す。この 4×4 Ga 空孔構造モデルでは、4×4 単位胞の中心にある Ga 空孔周囲の 3 個の表面第 2 層 N 原子が欠損しており、さらにその周囲の 6 個の表面 Ga 原子がダイマーを形成している。この構造の電荷密度分布 (Fig. 7 (b)) は 4×4 単位胞の中心付近で最大を示し、STM 観測とは逆の結果となっている。また、表面形成エネルギーの計算 (Fig. 5) から、Ga 原子の化学ポテンシャルの許容範囲全体で、この構造は不安定であることがわかる。考察した全ての 4×4 Ga 空孔構造モデルは同様の結果を示す。したがって、2×2 Ga 空孔構造モデルの可能性はやはり低いと考えられる。

5. GaN(0001)-5×5 構造モデル

Fig. 8 (a) に、5×5 再構成構造の典型的な STM 観測像を示す。明るい一次元鎖が $[11\bar{2}0]$ 方向に沿って等間隔で並ぶ構造が特徴的である。高解像度の STM 像 (Fig. 8 (b)) を見ると、各一次元鎖は実際には $6.4 \text{ \AA}$ (2 倍周期) 間隔の 2 本のスポット鎖から形成されていることがわかる。スポット鎖の中での明るいスポットの間隔は、 $6.4 \text{ \AA}$ (2 倍周期)、 $9.6 \text{ \AA}$ (3 倍周期)、または、約 $7 \text{ \AA}$ (2.5 倍周期) になっている。約 $7 \text{ \AA}$ (2.5 倍周期) 間隔のスポットが全体の 50% 近くを占めるが、スポット鎖の中でのスポット間隔の分布は不規則である。したがって、5×5 構造では 2×2 構造や 4×4 構造のような明確な単

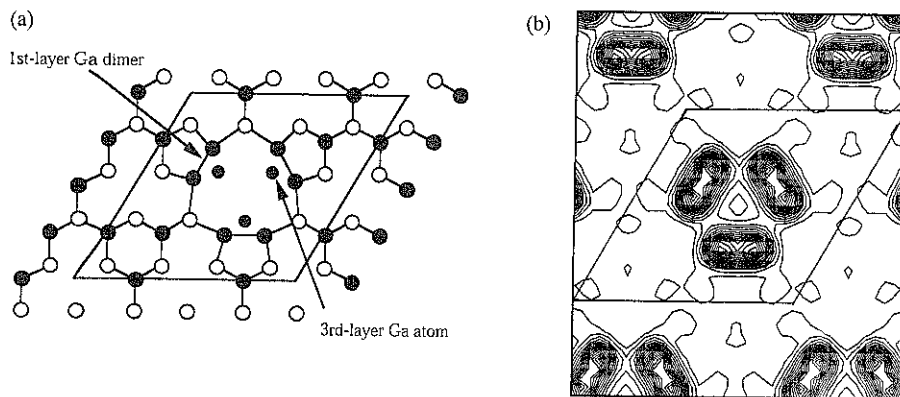


Fig. 7 (a) Atomic structure and (b) surface charge density distribution for the 4×4 Ga-vacancy model.

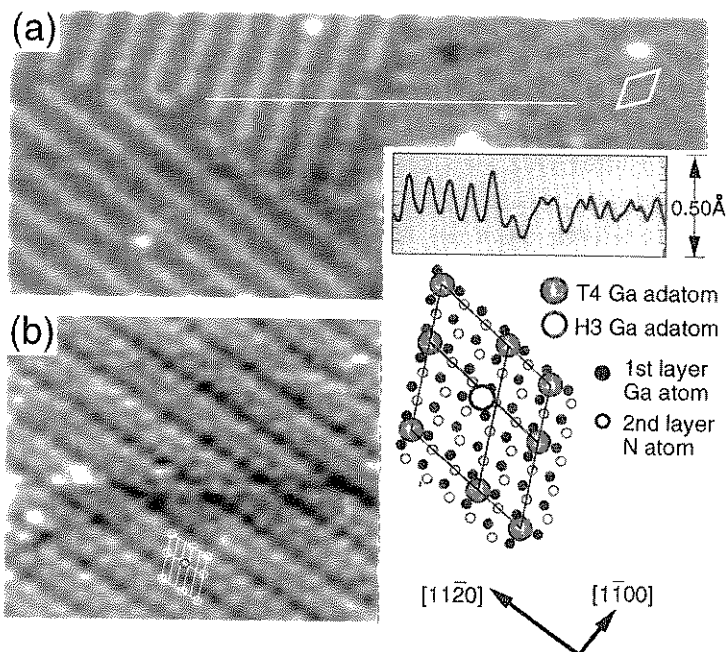


Fig. 8 Filled states STM images of the 5×5 phase recorded at (a) -3 V and (b) -2.3 V. In the proposed model shown in the right part of (b), the adatom relaxation to several positions is possible, not necessarily at the bridge site shown.

位胞は定義できない。5×5構造が4×4構造とほぼ同じ作製条件で形成されることから、5×5構造の個々のスポットはT4位置にあるGa吸着原子からの寄与であると推測できる。不均一なGa吸着原子間隔は、一次元的鎖構造に起因するPeierls変形¹⁰⁾により説明できるかも知れない。

Smithらは、有機金属化学気相成長法(MOCVD)で成長したGaN/サファイア基板へのMBE法による

GaNホモエピタキシャル成長によりGa極性面を作製し、そのGa面が2×2構造や5×5構造などの再構成構造を示すことを報告している^{3, 4, 11)}。2×2構造は成長したGa面を600°Cで窒化することにより作製しているが、良く秩序化された2×2相は得られていない。また、他の多くの研究者の報告⁶⁾とは異なり、彼らはGaNのMBE成長中には2×2 RHEEDパターンを観測していない³⁾。そのため、彼らは、成長中に観測される2×2構

造は内的要因ではなく他の外的要因、例えば、成長チャンバ中の意図しない原子種 (As や Mg など) の存在、によるものではないかと指摘している¹²⁾。しかし、我々は、観測した 2×2 表面や 4×4 表面上に As 原子などが検出されないことを確認している。 5×5 構造は成長した Ga 面を 750°C でアニール後 $1/2$ ML の Ga 原子を蒸着し 700°C で再アニールすることにより作製している。彼等はこの 5×5 構造に対して、Ga 吸着原子、N 吸着原子、Ga 空孔が表面の歪みを緩和するように配列する構造モデルを提案し、格子歪みの重要性を指摘している。

6. お わ り に

GaAs などの従来の III-V 族化合物半導体では、ダイマー化、原子欠損などが表面エネルギーを緩和して安定な再構成表面を形成する機構として働いている。しかし、本稿で述べたように、GaN 表面ではこのような安定化機構が有効ではなく、吸着原子間の静電的または弾性的な相互作用、Peierls 変形などの別の機構が重要になってくると思われる。III 族窒化物半導体、さらには、ワイドバンドギャップ半導体に有効な一般的な表面安定化の機構を探ることは、今後の面白い課題である。

文 献

1) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett.

- 64, 1687 (1994).
 2) A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, J. Neugebauer and J.E. Northrup: Phys. Rev. Lett. **79**, 3934 (1997).
 3) A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup: Appl. Phys. Lett. **72**, 2114 (1998).
 4) A.R. Smith, V. Ramachandran, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup: J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1641 (1998).
 5) Q.K. Xue, Q.Z. Xue, R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai and T. Ohno: Phys. Rev. Lett. **82**, 3074 (1999).
 6) K. Iwata, H. Asahi, S.J. Yu, K. Asami, K. Fujita, M. Fushida and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L 289 (1996).
 7) M.P. Teter, M.C. Payne and D.C. Allan: Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989).
 8) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
 9) S.G. Louie, S. Froyen and M.L. Cohen: Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
 10) J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J.E. Northrup and C.G. Van de Walle: Phys. Rev. Lett. **80**, 3097 (1998).
 11) A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup: Surf. Sci. **423**, 70 (1999).
 12) A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, A. Ptak, T.H. Myers, W. Sarney, L. Salamanca-Riba, M.-S. Shin and M. Skowronski: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res **3**, 12 (1998).