



Title	fcc 鉄(111)表面近傍での空孔形成における水素原子の影響
Author(s)	國貞, 雄治; 坂口, 紀史
Citation	日本金属学会誌, 79(9), 447-451 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201508
Issue Date	2015-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76943
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Met. Mater. V. 79(9) 447.pdf



fcc 鉄(111)表面近傍での空孔形成における水素原子の影響

國貞雄治 坂口紀史

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 9 (2015), pp. 447-451
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of Hydrogen Atoms on Vacancy Formation at fcc Fe(111) Surfaces

Yuji Kunisada and Norihito Sakaguchi

Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

We have investigated effects of hydrogen atoms on vacancy formation at fcc Fe(111) surfaces. To calculate hydrogen adsorption properties and vacancy formation energy, we performed first-principles calculations based on density functional theory with generalized gradient approximation. We considered fcc Fe(111) surfaces with monoatomic vacancies in second and third surface layers. We constructed exhaustive potential energy surfaces of hydrogen atoms in the vicinity of monoatomic vacancies, and obtained the most stable adsorption sites and corresponding adsorption energy. We found that hydrogen atoms can stably adsorb in the vicinity of monoatomic vacancies, while hydrogen atoms cannot be stable in the fcc Fe(111) subsurfaces without monoatomic vacancies. We also clarified that the vacancy formation energy is reduced by containing hydrogen atoms in the vicinity of vacancy sites. These results indicate that hydrogen atoms and vacancies can stabilize each other, which results in superabundant vacancies of fcc Fe(111) in hydrogen atmosphere. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201508]

(Received April 15, 2015; Accepted May 22, 2015; Published September 1, 2015)

Keywords: hydrogen adsorption, iron surfaces, vacancy formation, density functional theory

1. 緒 言

近年の化石燃料の枯渇問題への不安や、地球温暖化などの環境問題の深刻化に伴い、温室効果ガスの削減などを実現できるクリーンなエネルギー源が求められている。その有力な候補の一つとして水素が注目を集めている。特に燃料電池は、電気化学反応により直接電気エネルギーを取り出すことができ、エネルギー変換効率が高いこと、副生成物が水のみであること、騒音が発生しないことなどの利点が存在する。このような燃料電池をはじめとする技術を用いたクリーンな水素エネルギー社会の実現に向け、高効率で安全な水素貯蔵・輸送技術の開発が求められている。現在、液体水素、水素吸蔵材料、水素化物、高圧水素ガスなどの様々な形態での貯蔵が提案されている¹⁾。液体水素として貯蔵する場合、高い体積・質量エネルギー密度を得ることができる。しかし、液化を行う前に純パラ水素を得るためのオルソ・パラ転換やその転換熱の放出などのための設備と大きなエネルギーが必要であり、システム全体としてエネルギー効率が低いという問題点がある。水素吸蔵材料や水素化物は高い体積エネルギー密度を有しているが、用いる構成物質によっては質量エネルギー密度の低下や水素吸放出過程の温度制御の困難さ、水素利用時の副生成物などの問題がある。一方、高圧水素ガスはこれまで天然ガスなどの貯蔵に用いられてきた高圧

ガスタンクの技術を応用することができるという簡便さを有しているが、気体の状態で貯蔵するため体積エネルギー密度が低いという問題点がある。しかし、近年、70 MPa という高圧の水素ガスの利用が検討されており、低い体積エネルギー密度という問題点が解決されつつある。

水素は水素脆化をはじめとする材料劣化を引き起こす元素であることが知られている。様々な金属において、水素環境下において延性の低下や割れの促進、遅れ破壊などの現象が起こり、材料の寿命が低下することが知られている。また、様々な金属において高圧水素環境下で多量の空孔が導入されることが報告されている²⁻⁴⁾。これは水素誘起超多量空孔と呼ばれ、水素とともに導入された多量の空孔は水素を放出した後も材料中へ残留する。この残留した空孔が転位のピン止めやボイドの形成などを引き起こし、延性の低下などの脆化の原因となり水素脆化の要因となっていると考えられる。特に現在燃料電池自動車などへの応用が期待されている高圧水素ガスタンクは70 MPa という高圧であるため、水素脆化が引き起こされやすい環境となっている。

このような水素による空孔形成の促進は理論的研究によっても報告されている。密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用した理論的研究により空孔の形成エネルギーの減少や、空孔近傍に水素が多量に吸着することなどが報告されている。例えば、bcc⁵⁾ および fcc 鉄⁶⁾ において、空孔近傍に複数の水素原子を吸着できることが報告されている。こ

これらの結果は空孔と水素原子が互いに結びつき安定化する相互作用を有していることを意味しており、水素誘起超多量空孔の原因であると考えられる。

本研究では、水素脆化機構の解明を目指し、水素侵入の初期過程の場として表面近傍に着目し、材料表面近傍での水素の安定性および空孔形成挙動を調査した。水素を比較的透過しにくいと知られているオーステナイト系ステンレス鋼に着目し、その最も簡単な近似として fcc 鉄を取り扱う。表面方位として fcc 鉄において最も安定な表面である fcc Fe(111) 表面を取り扱った。表面近傍における水素の挙動と空孔形成特性を明らかにするため、表面およびサブサーフェースにおける水素原子の吸着特性および空孔形成における水素原子の影響について、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用いて調査した。

2. 計 算 方 法

本研究では、水素原子が fcc Fe(111) 表面(以下、簡単のため Fe(111) 表面と呼ぶ)から受けるポテンシャルエネルギーを計算するために、一般化密度勾配近似を用いた密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用して研究を行った。計算方法は、基底関数として平面波を採用した擬ポテンシャル第一原理計算コード Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)⁷⁻¹²⁾を用い、交換相関汎関数として Perdew らにより開発された汎関数¹³⁾を取り扱った。平面波基底のカットオフエネルギーは 600 eV とし、ブリルアンゾーン内におけるサンプリング方法として $7 \times 7 \times 1$ の Monkhorst-Pack 法¹⁴⁾を用いた。スメアリングはガウス関数を用いて行い、スメアリング幅は 0.05 eV とした。fcc 鉄は常磁性金属であることが知られているため、本研究では常磁性状態の近似として磁性を考慮しない計算を行った。Fe(111) 表面は 2×2 の周期構造を持つ Fe(111) 5 原子層と 20.0 Å の真空層からなるスーパーセルを用いたスラブモデルで取り扱った。カットオフエネルギー、k 点の数、スラブ中の原子層の数、真空層の厚みに対する計算精度の収束性は確認済みである。Fe(111) 表面の格子定数は第一原理電子状態計算に対してコンシステントな結果を得るため、 $9 \times 9 \times 9$ の k 点サンプリングを用いたバルクにおける計算値 3.45 Å とした。Fig. 1 に示すように、格子欠陥として 1 個の空孔を

スーパーセルに導入する場合は、表面第 2 層と第 3 層に空孔を導入した 2 つのモデルを考慮した。これらのスラブモデルにおいて、表面第 4 層までを緩和した計算を行い、安定な表面構造を得た。格子緩和は各原子にかかる力が 0.02 eV/Å 以下になるまで行った。水素原子と表面間の電子移動を評価するため、Bader 電荷解析法を用いた¹⁵⁾。また、スラブ間の電気双極子相互作用を打ち消すために、真空層中に補正用電気二重層を挿入している¹⁶⁾。本論文中の図の描画には Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)を用いた¹⁷⁾。

本研究では、清浄もしくは空孔を含む Fe(111) 表面のエネルギーと水素原子の化学ポテンシャルの総和をポテンシャルエネルギーの原点とし、水素原子が Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギー E_a を以下の式で定義した。

$$E_a^{\text{perf,def}} = E_{\text{H/Fe(111)}}^{\text{perf,def}} - E_{\text{Fe(111)}}^{\text{perf,def}} - \mu_{\text{H}_2} \quad (1)$$

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{E_{\text{H}_2}}{2} \quad (2)$$

ここで、上付き文字の perf と def はそれぞれ清浄表面と空孔を含む表面を意味している。 $E_{\text{Fe(111)}}$, E_{H_2} , および $E_{\text{H/Fe(111)}}$ はそれぞれ、Fe(111) 表面、孤立した水素分子、および水素原子が Fe(111) へ吸着した系の全エネルギーである。水素原子の化学ポテンシャル μ_{H_2} は孤立した水素分子中の水素原子 1 個のエネルギーとした。この時、水素分子の真空中での最安定な分子内結合距離は 0.750 Å である。水素原子が Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギーの計算に用いた原子配置モデルを Fig. 2 に示す。水素原子の吸着サイトとして 2×2 Fe(111) 表面の面内方向に 12×12 個のグリッドを考慮した。表面に垂直な方向には表面上 3.0 Å から表面下 4.0 Å の範囲に 36 個のグリッドを考慮した。これらのグリッド上の各点で全エネルギー計算を行うことにより、Fe(111) 表面上およびサブサーフェース中で水素原子が受けるポテンシャルエネルギー表面を作成した。面内および面直方向のグリッドの刻み幅はそれぞれ、0.5 および 0.2 Å であり、正確なポテンシャルエネルギー表面を得ることができる。これらのグリッドにおけるポテンシャルエネルギーを計算する際、水素原子を固定しつつ表面第 4 層までを緩和した計算を行い、水素原子により誘起される Fe(111) 表面の格子歪の影響を考慮した。Fe(111) 表面の前計算と同様に、各原子にかかる力が 0.02 eV/Å 以下になるま

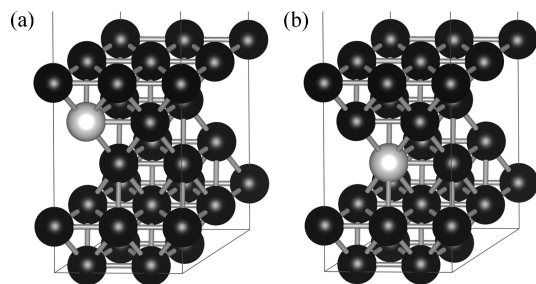


Fig. 1 Slab models of fcc Fe(111) with monoatomic vacancies in (a) second and (b) third surface layers. Black and gray balls are iron atoms and monoatomic vacancies, respectively. Black lines show the supercell which we considered.

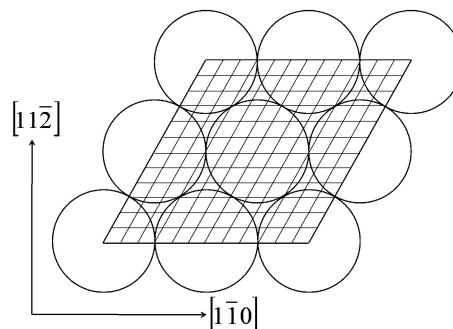


Fig. 2 Adsorption sites for potential energy calculations of hydrogen atoms on Fe(111) surfaces.

で格子緩和を行った．これらの計算により得たポテンシャルエネルギー表面から，水素原子の安定および準安定な吸着サイトを明らかにした．さらにこれらのサイトにおいて，水素原子と表面第4層までを緩和した計算を行い，より正確なポテンシャルエネルギーを得た．

表面近傍における空孔の形成エネルギー E_f を以下の式で定義した．

$$E_f^{(H)} = E_{(H)/Fe(111)}^{def} + \mu_{Fe} - E_{(H)/Fe(111)}^{perf} \quad (3)$$

$$\mu_{Fe} = \frac{E_{Fe_n}^{bulk}}{n} \quad (4)$$

ここで，上付き文字の H は水素原子が表面中に存在する条件下での空孔形成を意味している． $E_{Fe_n}^{bulk}$ は n 原子から構成されるスーパーセルを用いて得られたバルク fcc 鉄の全エネルギーである． μ_{Fe} は鉄原子の化学ポテンシャルで，バルク fcc 鉄中の鉄 1 原子のエネルギーとしている．

3. 結果と考察

Fig. 3 に空孔を含む Fe(111)表面上およびサブサーフェース中での水素原子の安定および準安定な吸着サイトを示す．fh, hh, b サイトはそれぞれ，Fe(111)表面上における fcc ホロー (fcc hollow) サイト，hcp ホロー (hcp hollow) サイト，ブリッジ (bridge) サイトを意味している．th, oh, v サイトはそれぞれ，サブサーフェース中における四面体 (tetrahedral) サイト，八面体 (octahedral) サイト，空孔 (vacancy) サイトを意味している．Fig. 4 に四面体サイトと八面体サイトの吸着構造を示す．Table 1 に第一原理電子状態計算により得た，これらの吸着サイトにおいて水素原子が Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギーを示す．参考のため清浄 Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギーも合わせて示している．Fe(111) 表面上では fh サイトに吸着する場合が最も安定である．この時，水素原子が表面第2層および第3層に空孔が存在する Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギーはそれぞれ， -1.07 ， -0.70 eV である．清浄 Fe(111) 表面上で水素原子が受けるポテンシャル

エネルギーは -0.70 eV であり，表面第2層への空孔の導入により Fe(111) 表面上での水素原子が安定化していることがわかる．Fe(111) 表面の表面第1層からの水素原子の高さは空孔の有無にかかわらず $1.0 \text{ \AA}$ であり，水素原子と鉄原子の結合距離は $1.74 \text{ \AA}$ である．Fig. 5 に表面第2層および第3層に空孔が存在する Fe(111) 表面上へ水素原子が吸着する前後での差電子密度分布を示している．Fig. 5 より，Fe(111) 表面から水素原子へと電子が移動していることがわかる．表面第2層および第3層に空孔を含む Fe(111) 表面から水素原子への電子の移動量はそれぞれ， $0.32e$ ， $0.29e$ である．また，水素原子と Fe(111) 表面の結合軸周辺に局在する電子が存在しないため共有結合は形成されておらず，イオン結合状態になっている．

Fe(111) サブサーフェースにおいて th, oh サイトが準安定吸着サイトである．Table 1 からこれらの吸着サイトにおい

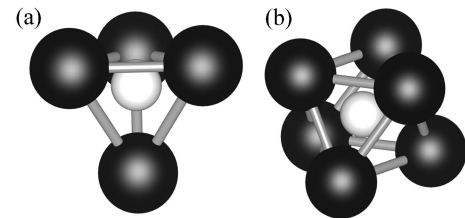


Fig. 4 Adsorption structures of hydrogen atoms at (a) tetrahedral and (b) octahedral sites in fcc Fe(111). Black and white balls are iron and hydrogen atoms, respectively.

Table 1 Potential energy of hydrogen atoms at stable adsorption sites of Fe(111) surfaces and subsurfaces. We considered monoatomic vacancies in second and third surface layers.

Vacancy	Potential energy, E_a /eV					
	fh	hh	b	th	oh	v
Second surface layer	-1.07	-1.01	-0.61	0.79	-0.04	-0.23
Third surface layer	-0.70	-0.70	-0.54	0.84	0.07	-0.27
No vacancy	-0.70	-0.68	-0.54	0.80	0.09	

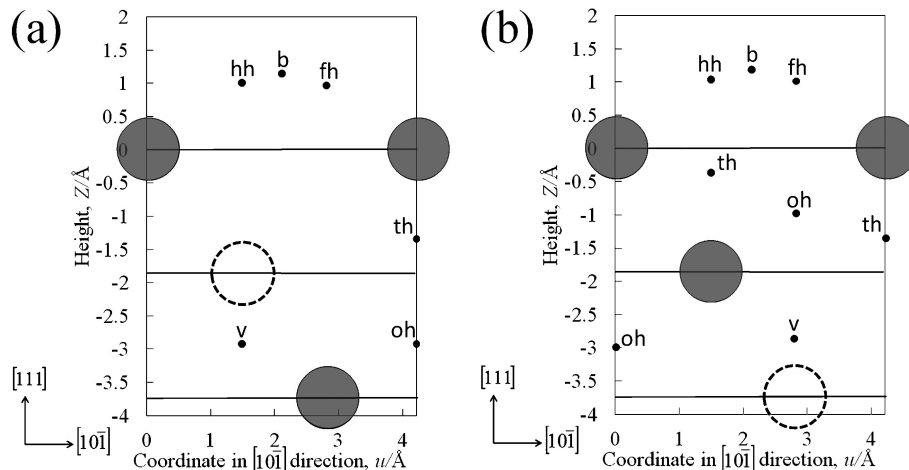


Fig. 3 The cross-sectional view cutting through the top-hcp hollow-fcc hollow-top sites of Fe(111) surfaces with monoatomic vacancies in (a) second and (b) third surface layers. Schematics of stable adsorption sites of Fe(111) surfaces and subsurfaces is also shown. Gray and dotted circles are iron atoms and monoatomic vacancies, respectively.

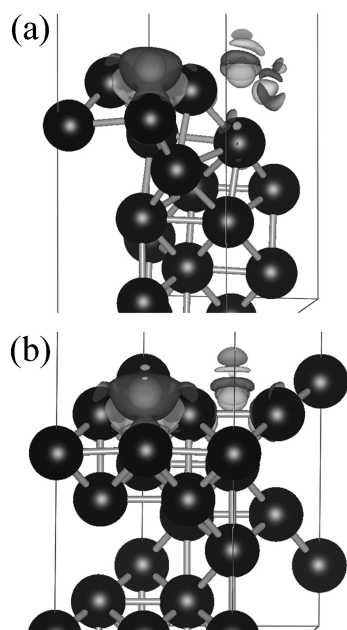


Fig. 5 Isosurfaces of electron density difference of hydrogen atoms on Fe(111) surfaces with monoatomic vacancies in (a) second and (b) third surface layers. Electron density increases in darker regions and decreases in lighter regions. The isosurface value is $0.002e \text{ \AA}^{-3}$. Black and white balls are iron and hydrogen atoms, respectively. Black lines show the supercell which we considered.

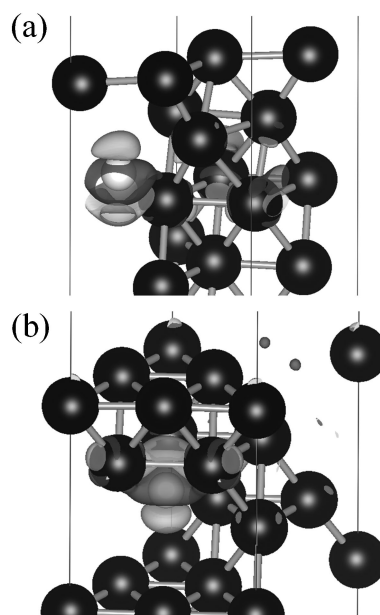


Fig. 6 Isosurfaces of electron density difference of hydrogen atoms in Fe(111) subsurfaces with monoatomic vacancies in (a) second and (b) third surface layers. Electron density increases in darker regions and decreases in lighter regions. The isosurface value is $0.002e \text{ \AA}^{-3}$. Black and white balls are iron and hydrogen atoms, respectively. Black lines show the supercell which we considered.

て水素原子が Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギーはそれぞれ、0.80, 0.09 eV であることがわかる。空孔が存在しない場合には、サブサーフェース中では oh サイトが最も安定な吸着サイトである。これらの吸着サイトにおいて水素原子が受けるポテンシャルエネルギーが正であり、これは気相中に水素分子として存在する状態の方が安定であることを意味している。fcc 鉄は格子定数が $3.45 \text{ \AA}$ と比較的小さい最密充填構造を有しており、サブサーフェース中においては水素原子が占めることができる体積が非常に小さい。そのため、水素原子と鉄原子の結合距離が短く、水素原子と鉄原子間に働く反発力を減少させるため格子歪が導入され、ポテンシャルエネルギーが高くなっていると考えられる。格子緩和後の水素原子と鉄原子の結合距離は th サイトと oh サイトでそれぞれ、 $1.59, 1.79 \text{ \AA}$ であり、特に th サイトにおいて水素原子と鉄原子の結合距離が短くなっている。また、Fe(111) 表面から水素原子への電子の移動量は $0.30e$ であり、表面上での吸着と同様にイオン結合状態になっている。これらの点から、空孔が存在しない場合 Fe(111) サブサーフェースに安定な吸着サイトは存在しないことが明らかである。

一方、空孔が存在する場合、表面第 2 層および第 3 層のいずれに空孔が存在する Fe(111) 表面においても v サイトが最も安定な水素原子の吸着サイトとなることが Table 1 からわかる。この時、水素原子が表面第 2 層および第 3 層に空孔が存在する Fe(111) 表面から受けるポテンシャルエネルギーはそれぞれ、 $-0.23, -0.27 \text{ eV}$ である。これは v サイトにおいてポテンシャルエネルギーが負になっていることから、空孔が存在することによって Fe(111) サブサーフ

ェースに安定な吸着サイトが形成されることを意味している。また、水素原子は空孔の中心に位置するのではなく、3 個の鉄原子が隣接するように中心からずれた位置に吸着している。Fig. 6 に表面第 2 層および第 3 層に空孔が存在する場合における水素原子が v サイトへ吸着する前後での差電子密度分布を示している。この時の水素原子と鉄原子間の結合距離は $1.74 \text{ \AA}$ であり、表面第 2 層および第 3 層に空孔を含む Fe(111) 表面から水素原子への電子の移動量はそれぞれ、 $0.23e, 0.20e$ である。これらの吸着サイトにおける水素原子と鉄原子間の結合距離は Fe(111) 表面上の fh サイトに吸着した場合とほぼ等しい。これらの点より、Fe(111) サブサーフェース中に空孔の導入により形成された空間において、水素原子は鉄原子が 3 配位するように空孔の縁に吸着し、Fe(111) 表面上のホローサイトへ吸着している場合に近い状態となっていると考えられる。一方、oh サイトにおいてポテンシャルエネルギーは 0 程度のままであり、水素原子の大きな安定化は起きていない。これらの点より、Fe(111) サブサーフェースへの水素原子の侵入において、v サイトの有無がその安定性に大きな影響を与えていることがわかる。

Table 1 より空孔を含む Fe(111) 表面近傍の吸着サイトにおける水素原子のポテンシャルエネルギーを比較すると、Fe(111) 表面上の fh や hh サイトの方が Fe(111) サブサーフェースの v サイトよりも負に大きいことがわかる。表面第 2 層および第 3 層に空孔を含む場合のこれらの吸着サイト間のポテンシャルエネルギーの差はそれぞれ、およそ $-0.8, -0.4 \text{ eV}$ である。これは、水素原子が Fe(111) サブサーフェースに侵入するよりも、Fe(111) 表面上に偏在する傾向があることを示唆している。

Table 2 Monoatomic vacancy formation energy in second and third surface layers of Fe(111) surfaces. Results of bulk fcc iron⁶⁾ are also included for comparison.

Vacancy	Vacancy formation energy, E_t /eV	
	without hydrogen atom	with hydrogen atom
Second surface layer	2.30	1.98
Third surface layer	2.43	2.03
$2 \times 2 \times 2$ bulk ⁶⁾	2.39	2.08

最後に, Fe(111)サブサーフェースにおける空孔形成における水素原子の影響に着目した. Table 2 に表面第 2 層および第 3 層における空孔の形成エネルギーを示している. 水素原子が存在しない場合の表面第 2 層および第 3 層における空孔の形成エネルギーはそれぞれ, 2.30, 2.43 eV である. $2 \times 2 \times 2$ サイズのスーパーセルを用いた第一原理電子状態計算により得られたバルクの fcc 鉄における空孔の形成エネルギーは 2.39 eV⁶⁾ である. これらの結果から, 空孔の形成エネルギーはサブサーフェース領域においてもバルク結果とあまり変わらないと考えられる. 一方, 空孔形成サイトの近傍に水素原子が存在する場合, 表面第 2 層および第 3 層における空孔の形成エネルギーはそれぞれ, 1.98, 2.03 eV となる. ここから, 水素原子が存在することにより, 空孔の形成エネルギーが 0.3 から 0.4 eV 程度減少していることがわかる. バルクの fcc 鉄においても同様に, 水素原子による空孔の形成エネルギーの減少が報告されている⁶⁾. これらの結果は, 水素原子と空孔が互いに安定化させる相互作用を有していることを意味しており, このような相互作用は多くの金属材料において報告されている²⁻⁶⁾. そのため, Fe(111)表面近傍においても, 高圧水素環境下で多量の空孔が導入される水素誘起超多量空孔が起こると考えられる.

4. 結 言

本研究では, 密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用し, 空孔を含む fcc Fe(111)表面およびサブサーフェースにおける水素原子の吸着状態および空孔形成における水素原子の影響について調査した. その結果, Fe(111)表面上では水素原子は fh サイトに吸着することを明らかにした. この時, Fe(111)表面から水素原子へ電子が移動し, イオン結合状態となっている. また, 表面第 2 層に空孔が存在する場合, 水素原子の吸着エネルギーが増加することも明らかにした. 一方, 空孔が存在しない場合, サブサーフェースにおいて安定な吸着サイトは存在しない. しかし, 空孔の導入により空孔近傍に安定な吸着サイトが形成されることを示した. このとき, 水素原子は 3 個の鉄原子が配位する位

置に吸着し, Fe(111)表面上のホローサイトに吸着する場合に近くなっていると考えられる. 最後に, Fe(111)サブサーフェースにおける空孔の形成エネルギーについて計算した. 表面第 2 層および第 3 層における空孔の形成エネルギーは, バルクの fcc 鉄における空孔の形成エネルギーとほぼ同じ大きさであることを明らかにした. また, 吸着した水素原子の近傍に空孔が形成される場合, 空孔の形成エネルギーが 0.3 から 0.4 eV 程度減少することを示した. これらの結果から, Fe(111)表面近傍においても水素誘起超多量空孔が起こると考えられる. 今後は, 粒界や析出物との界面などにおける水素原子の拡散特性および空孔の形成機構に着目し研究を行っていく. 実際に fcc 鉄中の粒界において水素原子が安定に吸着できることが報告されている¹⁸⁾. また, 材料周囲の水素分圧や水素原子の表面被覆率の影響を考慮した研究を行うことにより, 材料表面近傍における水素原子の濃度分布をより詳細に明らかにすることができる. これらのようなより複雑な系における水素原子および空孔の挙動を明らかにすることで, より詳細な水素脆化過程を明らかにすることができる.

本研究は北海道ガス㈱「大学研究支援制度」の助成を受けて遂行された. また, 本研究における計算の一部は東京大学物性研究所の計算機を用いて行われた.

文 献

- 1) T. Honma *et al.* (Eds.): Hydrogen/Fuel Cell Handbook, (Ohmsha, 2006).
- 2) Y. Fukai and N. Okuma: Phys. Rev. Lett. **73**(1994) 1640-1643.
- 3) M. Iwamoto and Y. Fukai: Mater. Trans. **40**(1999) 606-611.
- 4) Y. Fukai, Y. Shizuku and Y. Kurokawa: J. Alloy. Compd. **329**(2001) 195-201.
- 5) Y. Tateyama and T. Ohno: Phys. Rev. B **67**(2003) 174105-1-10.
- 6) R. Nazarov, T. Hickel and J. Neugebauer: Phys. Rev. B **82**(2010) 224104-1-11.
- 7) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **47**(1993) 558-561.
- 8) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **49**(1994) 14251-14269.
- 9) G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mater. Sci. **6**(1996) 15-50.
- 10) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B **50**(1994) 17953-17979.
- 11) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54**(1996) 11169-11186.
- 12) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B **59**(1999) 1758-1775.
- 13) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865-3868.
- 14) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B **13**(1976) 5188-5192.
- 15) G. Henkelman, A. Arnaldsson and H. Jonsson: Comput. Mater. Sci. **36**(2006) 354-360.
- 16) J. Neugebauer and M. Scheffler: Phys. Rev. B **46**(1992) 16067-16080.
- 17) K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr. **44**(2011) 1272-1276.
- 18) Y. A. Du, L. Ismer, J. Rogal, T. Hickel, J. Neugebauer and R. Drautz: Phys. Rev. B **84**(2011) 144121-1-13.