

# ИЗГИБ ЭЛЕМЕНТОВ РЕКОНСТРУКЦИИ КРАЕВ ТРОЙНЫХ СТУПЕНЕЙ НА ВИЦИНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ (111) Si

*P. A. Жачук<sup>a\*</sup>, Ж. Кутинью<sup>b\*\*</sup>, М. Ж. Рэйсон<sup>c\*\*\*</sup>, П. Р. Бриддон<sup>d\*\*\*\*</sup>*

<sup>a</sup> Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup> I3N, Department of Physics, University of Aveiro, Campus Santiago  
P-3810-193, Aveiro, Portugal

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Surrey  
Guildford, GU2 7XH, United Kingdom

<sup>d</sup> School of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Newcastle University  
Newcastle Upon Tyne NE1 7RU, United Kingdom

Поступила в редакцию 23 июня 2014 г.

С помощью расчетов на основе теории функционала плотности исследована структура ступеней высотой в три межплоскостных расстояния (111) на вицинальных поверхностях (111) Si. Показано, что в зависимости от изгиба (*buckling*) элементов реконструкции краев ступеней на поверхности возможны несколько стабильных атомных конфигураций. Найдено, что направление изгиба элементов реконструкции в основном состоянии поверхности определяется кулоновским взаимодействием с их ближайшим атомным окружением.

DOI: 10.7868/S0044451015040072

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Вицинальные поверхности (111) Si, отклоненные в направлении [112], содержат ступени высотой в одно и три межплоскостных расстояния [1]. Доля тройных ступеней увеличивается при увеличении угла отклонения вицинальной поверхности от плоскости (111) [2]. Когда угол отклонения достигает примерно 10° к плоскости (111), формируется поверхность (7710) Si, состоящая почти исключительно из регулярно расположенных тройных ступеней, разделенных террасами (111) со структурой 7 × 7 [3].

Поверхность (7710) Si с регулярно расположенными тройными ступенями широко используется для роста упорядоченных массивов наноструктур. В этом случае регулярная ступенчатая структура определяет как положение, так и размер растущих нанопроволок и наноточек [4–7]. Частое наблюде-

ние тройных ступеней на вицинальных поверхностях (111) Si означает, что они обладают высокой стабильностью. Это, по-видимому, вызвано эффективным замыканием оборванных связей Si на краю тройной ступени, снижающем энергию формирования ступени. Несмотря на то что тройные ступени являются важной частью ландшафта вицинальных поверхностей (111) Si, их атомная структура до сих пор не является твердо установленной [8]. Даже ориентация поверхности с регулярными тройными ступенями была предметом дискуссий. В то время как в одних работах по этой тематике сообщалось об ориентации (557) (9.5° к плоскости (111)) [3, 9], в других — сообщалось об ориентации (7710) (10.0° к плоскости (111)) [10]. Кроме того, в разных работах тройным ступеням приписывались ориентации (112), (113) и, в конечном счете, они стали рассматриваться как поверхности без определенной кристаллографической ориентации [3, 9–11].

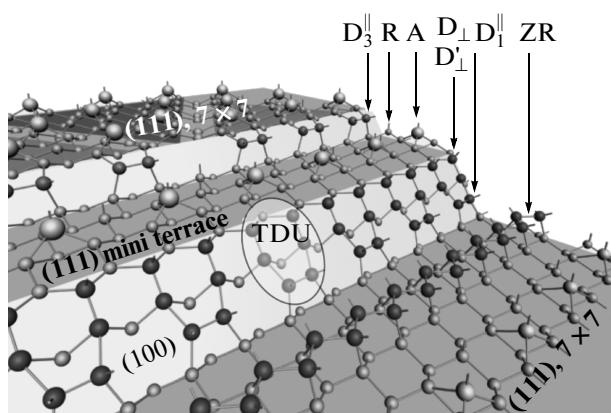
Террасы (111) ступенчатой поверхности (7710) Si вмещают в себя ровно одну ячейку структуры 7 × 7. Таким образом, террасы с атомной точностью формируют сверхрешетку эквидистантных

\*E-mail: zhachuk@gmail.com

\*\*J. Coutinho

\*\*\*M. J. Rayson

\*\*\*\*P. R. Briddon



**Рис. 1.** Исходная нерелаксированная атомная модель (без изгибов) края тройной ступени на поверхности (7710) Si, состоящая из зигзагообразного ряда атомов в форме цепочки Зейваца (ZR), блоков (TDU), состоящих из двух димеров, перпендикулярных краю ступени ( $D^\perp$  и  $D'^\perp$ ), ковалентно связанных с димером, параллельным краю ступени ( $D_1^{\parallel}$ ), мини-террасы (111), вмещающей в себя адатомы (A) и рест-атомы (R) и, наконец, димеров ( $D_3^{\parallel}$ ) на краю верхней террасы (111)

ступеней. Положения ячеек структуры  $7 \times 7$  на соседних террасах (111) не коррелированы в направлении краев ступеней. Недавно было показано, что структура  $5 \times 5$ , иногда наблюдаемая на террасах (111) поверхности (7710) Si, вызвана напряжением растяжения реконструированных поверхностей [12]. Наиболее разработанная модель поверхности (7710) Si с регулярными тройными ступенями была предложена на основе данных сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции медленных электронов в работе [10]. Эта модель недавно получила подтверждение в экспериментах с дифракцией синхротронного излучения [13].

В настоящей работе приведены результаты расчетов *ab initio* атомной и электронной структур тройных ступеней на поверхности (7710) Si. Целью работы является установление структуры элементов реконструкции тройных ступеней и причин формирования их определенных изгибов. В качестве исходной нерелаксированной модели поверхности (7710) Si (без изгибов) мы использовали атомную модель, предложенную в работе [10] и представленную на рис. 1. В соответствии с этой моделью, периодичность террас (111) вдоль краев ступеней составляет  $\times 7$  (из-за структуры  $7 \times 7$  террас (111)), в то время как периодичность элементов реконструкции краев тройных ступеней составляет  $\times 2$ . Следовательно,

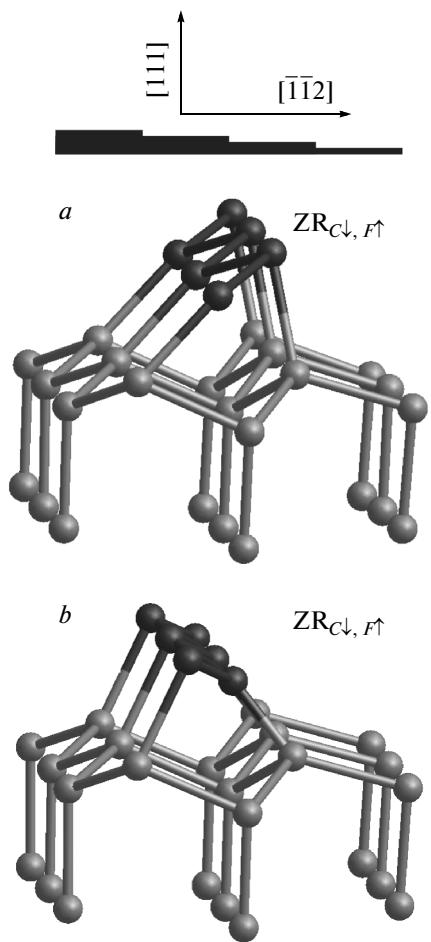
комбинированная система (терраса плюс край ступени) имеет периодичность  $\times 14$  и вмещает в себя две ячейки  $7 \times 7$ . Это приводит к очень большой по площади ячейки поверхности ( $5.4 \times 5.4 \text{ nm}^2$ ).

## 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Для расчетов использовались слои кремния толщиной в четыре атомных бислоя. Вакуумный промежуток между слоями кремния в самом узком месте составлял 3.3 нм. Оборванные связи атомов на нереконструированной нижней поверхности слоя кристалла насыщались атомами водорода. Атомы нижнего слоя Si и связанные с ними атомы H не изменяли своих положений в процессе расчетов. Положения атомов на противоположной реконструированной поверхности задавались в соответствии с моделью поверхности (7710) Si, опубликованной в работе [10]. Координаты атомов верхних трех бислоев Si оптимизировались до тех пор, пока действующие на них силы не становились меньше 0.16 эВ/нм, после чего считалось, что поверхность достигла равновесия. Число атомов в расчетной ячейке (включая атомы водорода) составляло 2215. Расчет полной энергии системы и оптимизация координат атомов Si проводились с помощью программного пакета AIMPRO [14, 15], основанного на теории функционала плотности (ТФП). Были использованы псевдо-потенциалы [16] и корреляционно-обменный функционал в приближении локальной плотности (local density approximation, LDA) [17]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось только в точке Г. Использование одной лишь точки Г для интегрирования оправдано в данном случае из-за больших латеральных размеров ячейки поверхности. Для валентных электронов атомов Si использовались 16 *sp*-функций плюс 12 *d*-функций, а для атомов H — 16 *sp*-функций. Оптимизированные координаты использовались в дальнейшем для расчета частичной плотности электронного заряда (ЧПЗ) с помощью программного пакета SIESTA [18], при этом условия для моделирования аналогичны использованным на-ми ранее в работе [19].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с моделью поверхности (7710) Si на рис. 1, край тройной ступени состоит из следующих элементов реконструкции: зигзагообразный ряд атомов в форме цепочки Зейваца (zig-zag row,



**Рис. 2.** Две возможных конфигурации цепочек Зейва (ZR) на поверхности (7710) Si в зависимости от их изгиба: *a* —  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}$  и *б* —  $ZR_{C\uparrow,F\downarrow}$ . Сверху схематически показана ориентация ступенчатой поверхности

ZR) [20], блок из трех димеров (triple dimer units, TDU), каждый из которых состоит из двух димеров, перпендикулярных краю ступени ( $D^\perp$  и  $D'^\perp$ ), ковалентно связанных с димером, параллельным краю ступени ( $D_3^{\parallel}$ ), мини-террасы (111) Si, вмещающей в себя адатомы (A) и рест-атомы (R) и, наконец, димеры на краю террасы (111) Si ( $D_3^{\parallel}$ ) [10]. Расчеты показывают, что элементы реконструкции ZR, TDU и  $D_3^{\parallel}$  подвержены изгибу.

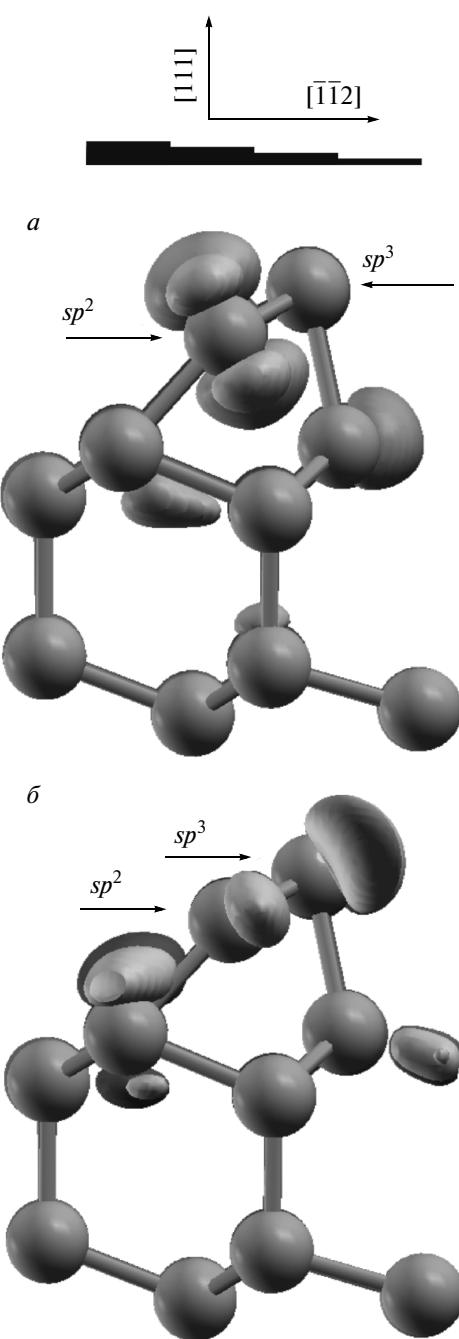
Рассмотрим сначала элементы реконструкции ZR и TDU. Элементы ZR являются новыми в физике поверхности Si, так как ранее они не наблюдались экспериментально. Ранее было предположено, что элементы ZR лежат в основе структуры  $2 \times 1$  на чистых поверхностях (111) Si и Ge, полученных в ре-

зультате скола [21]. Однако позднее было показано, что модель Пандей структуры  $2 \times 1$  лучше согласуется с экспериментальными данными, полученными на чистых поверхностях (111) Si и Ge [22]. Атомы ZR образуют зигзагообразные цепочки в направлении, параллельном краю ступени (направление  $\bar{[110]}$ ). Атомы, образующие ZR, расположены на террасе (111) в не эквивалентных позициях. Поэтому мы различаем два возможных типа изгиба элементов ZR. Первый тип имеет конфигурацию  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}$ , где атом, ближайший к краю ступени  $ZR_C$  (closer atoms), сдвинут внутрь кристалла, а атом, удаленный от края ступени  $ZR_F$  (farthest atom), сдвинут наружу кристалла (рис. 2 *a*). Второй тип имеет конфигурацию  $ZR_{C\uparrow,F\downarrow}$  (рис. 2 *б*).

Каждый атом цепочки ZR имеет три ближайших соседа. Оставшаяся оборванная связь формирует цепочку атомов, связанных  $\pi$ -связью в соответствии с моделью цепочек Зейва [20]. Начальная симметричная конфигурация, в которой оба атома ZR находятся в аналогичных положениях и имеют  $sp^3$ -подобную конфигурацию электронных орбиталей, неустойчива к изгибу. В результате приподнявшийся атом снова будет иметь  $sp^3$ -подобную конфигурацию орбиталей с  $s$ -подобной заполненной оборванной связью. Опустившийся атом будет иметь конфигурацию орбиталей, близкую к  $sp^2$  с  $p$ -подобной оборванной связью, которая отдает свой электрон, поэтому на рис. 3 можно видеть высокую плотность пустых электронных состояний на опустившихся атомах ZR и высокую плотность занятых электронных состояний на приподнявшихся атомах ZR.

Если рассматривать лишь структуру блоков TDU и лежащей ниже подложки кремния, то такая система имеет симметрию зеркального отражения в плоскости ( $\bar{110}$ ), перпендикулярной краю ступени. В этом случае две возможные конфигурации изгибов блоков TDU были бы эквивалентны. Расчеты показывают, что это не так. Поэтому мы различаем две конфигурации изгибов элементов TDU. Димеры в TDU, расположенные напротив адатомов на мини-террасе (111), мы обозначаем  $D^\perp$ , а между адатомами —  $D'^\perp$ . Конфигурация  $TDU_\downarrow$  означает, что верхний атом димера  $D^\perp$  сдвинут внутрь, при этом верхний атом димера  $D'^\perp$  сдвинут наружу (рис. 4 *a*). Соответственно, в конфигурации  $TDU_\uparrow$  направления сдвига димеров  $D^\perp$  и  $D'^\perp$  меняются на противоположные (рис. 4 *б*).

Димеры, составляющие блок TDU, не могут изгибаться независимо друг от друга из-за наличия сильных  $\sigma$ -связей между ними. Данная система имеет че-

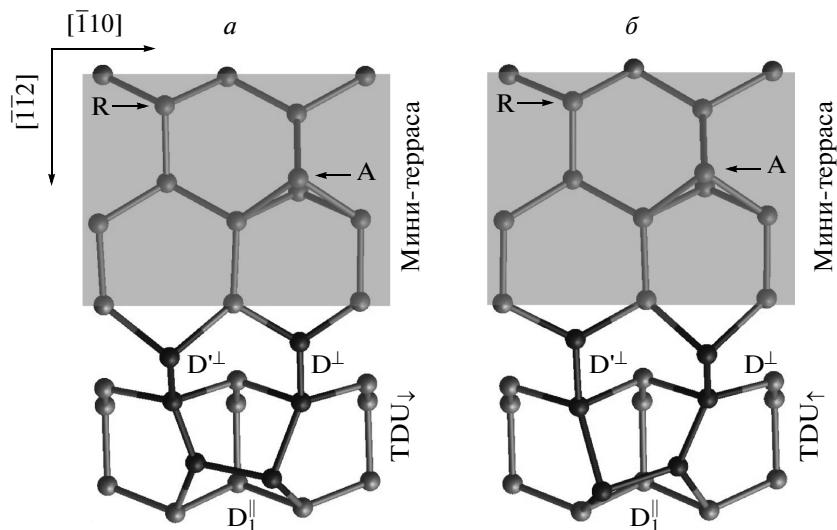


**Рис. 3.** Контуры распределения ЧПЗ на цепочке Зейваца в основном состоянии  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}$ , полученные интегрированием уровня между уровнем Ферми  $E_F$  и  $E_F + 1.0$  эВ (а);  $E_F$  и  $E_F - 1.0$  эВ (б). Сверху схематически показана ориентация ступенчатой поверхности

тыре оборванные связи, которые могут обмениваться зарядом между собой при изгиба димеров. Димеры  $D_1^\parallel$  расположены в атомном окружении, аналогичном димерам на поверхности (100) Si со структурой  $2 \times 1$ . Следовательно, механизм изгиба димеров  $D_1^\parallel$  такой же, как при изгибе димеров на поверхности (100) Si при формировании структур *c* ( $4 \times 2$ ) и *p* ( $2 \times 2$ ). При этом один атом сдвигается наружу (*s*-подобная оборванная связь), а второй сдвигается внутрь кристалла (*p*-подобная оборванная связь) и сопровождается передачей заряда от нижнего атома к верхнему [23, 24]. У нижних атомов димеров  $D^\perp$  и  $D'^\perp$  все связи замкнуты, поэтому они не могут обмениваться зарядом с верхними атомами этих димеров и, следовательно, вызывать их изгибы. Тем не менее димеры  $D^\perp$  и  $D'^\perp$  изгибаются, следуя за изгибами димеров  $D_1^\parallel$  из-за наличия сильной связи между ними. При этом происходит также обмен зарядами между верхними атомами димеров  $D^\perp$  и  $D'^\perp$  в TDU (рис. 5).

Были рассчитаны полные энергии четырех возможных конфигураций поверхности (7710) Si:  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}TDU_\uparrow$ ,  $ZR_{C\uparrow,F\downarrow}TDU_\uparrow$ ,  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}TDU_\downarrow$ ,  $ZR_{C\uparrow,F\downarrow}TDU_\downarrow$ . Результаты расчетов показали, что конфигурация поверхности в основном состоянии  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}TDU_\uparrow$ . Кроме того, было найдено, что взаимодействие между элементами ZR и TDU мало. Это следует из того, что различие полных энергий системы для состояний  $TDU_\uparrow$  и  $TDU_\downarrow$  почти не зависит от изгиба элементов ZR. Аналогично, различие полных энергий системы для состояний  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}$  и  $ZR_{C\uparrow,F\downarrow}$  почти не зависит от изгиба элементов TDU. Ошибка в этих двух случаях не превышает 1.1 мэВ/нм<sup>2</sup>. Таким образом, элементы ZR и TDU можно рассматривать независимо. Поверхность (7710) Si с конфигурацией  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}$  имеет энергию на 17.8 мэВ/нм<sup>2</sup> ниже, чем с конфигурацией  $ZR_{C\uparrow,F\downarrow}$ . Поверхность с конфигурацией  $TDU_\uparrow$  имеет энергию на 8.5 мэВ/нм<sup>2</sup> (36 мэВ/TDU) ниже, чем с конфигурацией  $TDU_\downarrow$ .

Остается невыясненным вопрос, почему элементы реконструкции TDU и ZR изгибаются соответственно в направлениях  $TDU_\uparrow$  и  $ZR_{C\downarrow,F\uparrow}$ . Адатомы и рест-атомы на мини-террасе (111) достаточно близки к элементам TDU и, таким образом, могут нарушить их локальную симметрию, взаимодействуя с димерами  $D^\perp$  и  $D'^\perp$ . На рис. 5 видно, что на мини-террасе (111) происходит перераспределение заряда от адатомов к рест-атомам, подобно тому, как это имеет место на структурах  $7 \times 7$ ,  $2 \times 2$  и *c* ( $2 \times 8$ ) поверхностей (111) кремния и германия [25]. Следовательно, адатомы заряжаются положительно, а

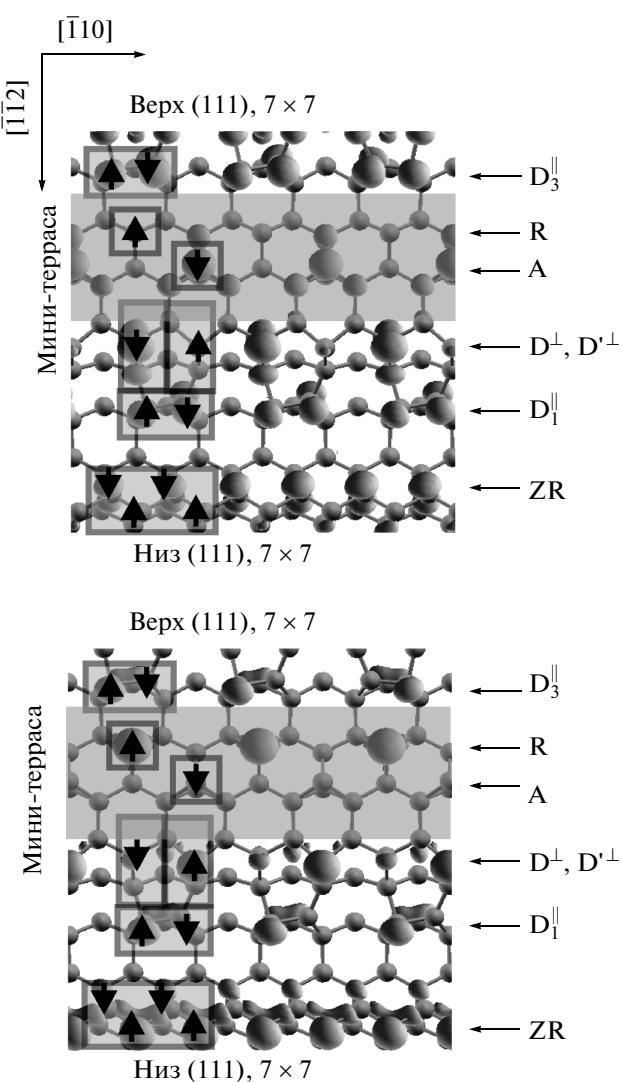


**Рис. 4.** Две возможные конфигурации блоков TDU на поверхности (7710) Si в зависимости от их изгибов: *a* —  $\text{TDU}_{\downarrow}$  и *б* —  $\text{TDU}_{\uparrow}$

рест-атомы отрицательно. Из-за кулоновского взаимодействия адатомов и рест-атомов с одной стороны и элементов TDU с другой, конфигурация  $\text{TDU}_{\uparrow}$  обладает меньшей энергией, чем конфигурация  $\text{TDU}_{\downarrow}$ . Для проверки этой гипотезы нами была построена поверхность (7710) Si, в которой адатомы на ми-ни-террасе (111) были удалены. Оптимизация координат такой воображаемой поверхности показала, что изгиб элементов TDU в такой системе отсутствует вовсе. Электростатика может также объяснить направление изгиба элементов ZR. Оборванные связи атомов  $\text{ZR}_F$  находятся над гексагональными пустотами, в которых отсутствуют электроны. В то же время оборванные связи атомов  $\text{ZR}_C$  находятся над атомами Si верхнего слоя (111). Следовательно, конфигурация  $\text{ZR}_{C\downarrow,F\uparrow}$  будет иметь меньшую энергию, чем  $\text{ZR}_{C\uparrow,F\downarrow}$ . В соответствии с нашими данными, элементы ZR на плоской поверхности (111) Si со структурой  $2 \times 1$  в основном состоянии имеют изгиб в том же направлении, что и на поверхности (7710) Si.

Рассмотрим теперь димеры  $D_3^{\parallel}$ , расположенные на краю верхних террас (111). В отличие от симметричных димеров в структуре  $7 \times 7$  на плоской поверхности (111) Si, димеры  $D_3^{\parallel}$  на краю террас (111) поверхности (7710) Si имеют оборванные связи. Расчеты показывают, что эти димеры неустойчивы к изгибу (рис. 5). В то же время на экспериментальных STM-изображениях в работе [10] следов изгибов димеров  $D_3^{\parallel}$  не обнаружено. Для иссле-

дования причины этого противоречия были построены шесть различных моделей поверхности (7710) Si, различающихся лишь различными комбинациями изогнутых димеров  $D_3^{\parallel}$ . Расчет показал, что все конфигурации почти вырождены, при этом разница в энергии не превышает 3 мэВ на один изогнутый димер. Это значение энергии согласуется со значением, рассчитанным для взаимодействия ближайших димеров в соседних димерных рядах на поверхности (100) Si [24]. Для определения величины энергетического барьера между двумя устойчивыми состояниями изогнутого димера  $D_3^{\parallel}$  был использован стандартный метод поиска седловых точек (nudged elastic band (NEB)), реализованный в программном пакете Aimpro и описанный в работе [26]. Было найдено, что энергетический барьер для перехода димера  $D_3^{\parallel}$  из одного изогнутого состояния в противоположное составляет всего 35 мэВ. Так как конфигурации изогнутых димеров  $D_3^{\parallel}$  вырождены по энергии, а величина энергетического барьера сравнима с тепловой энергией  $kT$  при  $T = 300$  К (26 мэВ), то логично предположить, что димеры  $D_3^{\parallel}$  переключаются из одного изогнутого состояния в противоположное при комнатной температуре. Поэтому STM показывает лишь симметричное, усредненное по времени изображение быстро переключающихся димеров  $D_3^{\parallel}$ . Поведение димеров  $D_3^{\parallel}$  аналогично поведению димеров на поверхности (100) Si со структурой  $2 \times 1$  при комнатной температуре, для которых энергетический барьер составляет 120 мэВ [23].



**Рис. 5.** Контуры распределения ЧПЗ на тройной ступени в основном состоянии  $Zr_{C\downarrow,F\uparrow}Tu_{\uparrow}$  (изгиб димеров  $D_3^{\parallel}$  произведен), полученные интегрированием уровней между уровнем Ферми  $E_F$  и  $E_F + 1.0$  эВ (а);  $E_F$  и  $E_F - 1.0$  эВ (б). Черными линиями очерчены различные элементы реконструкции. Стрелками, указывающими вверх/вниз, обозначены атомы, сдвинутые наружу/внутрь кристалла и имеющие гибридизацию электронных орбиталей подобную соответственно  $sp^3$  и  $sp^2$

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе с помощью расчетов, основанных на ТФП, исследован изгиб элементов реконструкции тройных ступеней на поверхности (7 7 10) кремния. Найдено, что димеры  $D_3^{\parallel}$  на краю террас (111) переключаются из одного изогнутого состояния в

противоположное при комнатной температуре, а изгиб элементов TDU и ZR статичен. Каждый из элементов TDU и ZR может быть изогнут в двух противоположных (асимметричных к поверхности) направлениях. Механизм изгиба элементов TDU состоит из сложного взаимодействия отдельных элементов поверхности (7 7 10) Si, включающих в себя: 1) передачу электронов от адатомов к рест-атомам на мини-террасе (111), 2) кулоновское взаимодействие адатомов и рест-атомов с димерами  $D^{\perp}$  и  $D'^{\perp}$  и стабилизацию  $TdU_{\uparrow}$  радикалов, 3) изгиб димеров  $D_1^{\parallel}$  в ответ на изгиб димеров  $D^{\perp}$  и  $D'^{\perp}$ . Изгиб элементов ZR вызван кулоновским взаимодействием верхних атомов цепочки Зейваца с электронами в верхнем атомном слое террас (111).

Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному центру НГУ за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-00181). Ж. Кутиньо благодарит Фонд науки и технологии (Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT) Португалии (гранты №№ PEst-C/CTM/LA0025/2011, PTDC/CTM-ENE/1973/2012).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Phaneuf and E. D. Williams, Phys. Rev. B **41**, 2991 (1990).
2. J. Wei, X.-S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, and E. D. Williams, Phys. Rev. Lett. **68**, 3885 (1992).
3. A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, Th. Fauster, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. **79**, 1608 (2001).
4. R. A. Zhachuk, S. A. Teys, A. E. Dolbak, and B. Z. Olshanetsky, Surf. Sci. **565**, 37 (2004).
5. Р. А. Жачук, С. А. Тийс, Б. З. Ольшанецкий, Письма в ЖЭТФ **79**, 467 (2004).
6. Р. А. Жачук, К. Н. Романюк, С. А. Тийс, Б. З. Ольшанецкий, ФТТ **51**, 189 (2009).
7. Р. А. Жачук, С. А. Тийс, Б. З. Ольшанецкий, ФТТ **52**, 2411 (2010).
8. R. Zhachuk and S. Pereira, Phys. Rev. B **79**, 077401 (2009).
9. D.-H. Oh, M. K. Kim, J. H. Nam, I. Song, C.-Y. Park, S. H. Woo, H.-N. Hwang, C. C. Hwang, and J. R. Ahn, Phys. Rev. B **77**, 155430 (2008).

10. S. A. Teys, K. N. Romanyuk, R. A. Zhachuk, and B. Z. Olshanetsky, *Surf. Sci.* **600**, 4878 (2006).
11. M. Henzler and R. Zhachuk, *Thin Solid Films* **428**, 129 (2003).
12. R. Zhachuk, S. Teys, and J. Coutinho, *J. Chem. Phys.* **138**, 224702 (2013).
13. G. Prévot, F. Leroy, B. Croset, Y. Garreau, A. Coati, and P. Müller, *Surf. Sci.* **606**, 209 (2012).
14. M. J. Rayson and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **80**, 205104 (2009).
15. M. J. Rayson, *Comp. Phys. Comm.* **181**, 1051 (2010).
16. C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
17. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
18. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
19. R. Zhachuk, B. Olshanetsky, J. Coutinho, and S. Pereira, *Phys. Rev. B* **81**, 165424 (2010).
20. R. Seiwatz, *Surf. Sci.* **2**, 473 (1964).
21. R. Feder, P. P. Auer, and W. Mönch, *J. Phys. C* **12**, L179 (1979).
22. K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1913 (1981).
23. S. J. Jenkins and G. P. Srivastava, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 6641 (1996).
24. A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995).
25. A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 115318 (2002).
26. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).