

Exploration of Properties from both Bulk and Surface of Iron Silicides: A Unified Theoretical Study

Xiaodong Sun,^{a,b} Xingwu Liu,^{c*} Xingchen Liu,^{a*} Yu Meng,^e Chang Song,^a Yong Yang,^{a,c} Yong-Wang Li,^{a,c} and Xiao-Dong Wen,^{a,c,d*}

- a) State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001, China.
- b) University of Chinese Academy of Sciences, No.19A Yuquan Road, Beijing, 100049, China.
- c) National Energy Center for Coal to Liquids, Synfuels China Co., Ltd, Huairou District, Beijing, 101400, China.
- d) Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Industry-University Cooperation Base between Beijing Information S&T University and Synfuels China Co. Ltd, Beijing, 100101, China.
- e) Shaanxi Key Laboratory of Low Metamorphic Coal Clean Utilization, School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin, 719000, China.

Table of Contents

- **The comparison of calculation methods.**
- **Figure S1. The calculation results by different methods.**
- **Table S1. The key parameters and calculated results for the cell optimization.**
- **Table S2. Magnetic moment (μ_B) of every Fe-Si phase.**
- **The slab models.**
- **Table S3. The investigated surfaces for the Fe-Si phases.**

- **Ab initio atomistic thermodynamics.**
- **Table S4. The boundary of μ_{Si} for Fe-Si phases.**
- **Figure S2. The average number of neighbors at different distances in the unit cell.**
- **Table S5. Thermodynamic parameters for SiH₄ and H₂.**
- **Table S6. The value of μ_{Si} under given conditions.**
- **Table S7. Surface energies of Fe₃Si.**
- **Table S8. Surface energies of Fe₂Si.**
- **Table S9. Surface energies of Fe₅Si₃.**
- **Table S10. Surface energies of FeSi.**
- **Table S11. Surface energies of α -FeSi₂.**
- **Table S12. Surface energies of β -FeSi₂**
- **Figure S3. The relationship of surface energy of the Fe₃Si with μ_{Si} .**
- **Figure S4. The relationship of surface energy of the Fe₂Si with μ_{Si} .**
- **Figure S5. The relationship of surface energy of the Fe₅Si₃ with μ_{Si} .**
- **Figure S6. The relationship of surface energy of the FeSi with μ_{Si} .**
- **Figure S7. The relationship of surface energy of the α -FeSi₂ with μ_{Si} .**
- **Figure S8. The relationship of surface energy of the β -FeSi₂ with μ_{Si} .**
- **Figure S9. Surface structures of most stable surfaces of the iron silicides.**
- **Figure S10. The average magnetic moment with different cutoff distance.**

1. The comparison of calculation methods

All calculations were performed at the density functional level of theory with the Vienna ab initio simulation package (VASP)¹⁻². In order to choose a suitable calculation method we tested the exchange-correlation functional which is treated by the Local Density Approximation (LDA)³ and the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew and Wang⁴. Within the generalized gradient approximation, the electron–ion interaction was described by the Perdew–Burke–Ernzerhof scheme (PBE) and PW91⁵.

Here, we choose the formation enthalpy $-\Delta H_f$ of every Fe-Si phases and the magnetic moment (μ_B) as the standards. The tested methods contain PAW-LDA, GGA-PBE, GGA-PW91. And the calculation results are listed in **Figure S1**. In the **Figure S1**, the experiments results originate from the reference article⁶ are also listed. The **Table S2** lists the calculation and experiment results of the μ_B , the calculation results originate from the reference article⁷.

As the **Figure S1** shows, all the calculation results are larger than experiments results for every Fe-Si phase, but the PAW-LDA calculation results are larger than that of the others method. The GGA-PBE and GGA-PW91 methods predict almost the same result for $-\Delta H_f$, although these two methods calculation results are also larger than experiment results, but they are the relatively accurate methods.

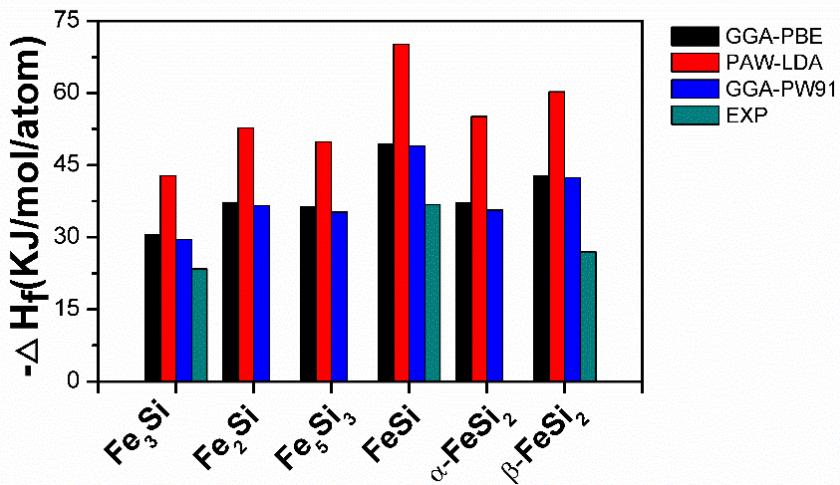


Figure S1. The calculation results of PAW-LDA, GGA-PBE, GGA-PW91. Black rod, red rod, blue rod and green rod represent the results of GGA-PBE, PAW-LDA, GGA-PW91 and the experiment⁶.

As the **Table S2** shows, the local magnetic moment and magnetic moment of α -Fe and Fe_3Si which are predicted by the GGA-PBE and GGA-PW91 methods are consistent with the experiment⁶ and calculation results⁷, the deviation is small, in addition, the magnetic moments of the other phases predicted by these two methods are consistent with the calculation results. But, the PAW-LDA method calculation results of the local magnetic moments and magnetic moments are far from the experiment and the calculation results of the reference article⁷.

The above analysis shows that GGA-PW91 and GGA-PBE are two kinds of effective methods to calculate the Fe-Si system, their calculation results are more accurate than that of PAW-LDA. In the following calculation, we choose GGA-PBE as the calculation method.

Table S1. Monkhorst–Pack grid of k-points used for the cell optimization, the calculation result and experiment value of lattice parameters, the temperature ranges for the stable iron silicide⁶.

System		Lattice paramaters (Å)		k-points	T(K)
bcc-Fe	A	2.867 ^a	2.823 ^b	14×14×14	-
Fe ₃ Si	A	5.644 ^a	5.591 ^b	7×7×7	-
Fe ₂ Si	A	4.052 ^a	3.929 ^b	11×11×8	1363~1473 ^b
	c	5.086 ^a	4.930 ^b		
Fe ₅ Si ₃	a	6.742 ^a	6.692 ^b	7×7×9	>1098 ^b
	c	4.708 ^a	4.667 ^b		
FeSi	a	4.483 ^a	4.439 ^b	9×9×9	-
β-FeSi ₂	a	9.863 ^a	9.857 ^b	4×5×5	
	b	7.791 ^a	7.765 ^b		
	c	7.833 ^a	7.804 ^b		
α-FeSi ₂	a	2.684 ^a	2.701 ^b	15×15×8	>1210 ^b
	c	5.128 ^a	5.132 ^b		
Si	a	5.431 ^a	5.413 ^b	7×7×7	-

^a reference ⁶

^b this work result

Table S2. The calculation and experiment magnetic moment μ_B of every Fe-Si phases. EXP represents the experiment results of reference article⁶, Ref represents the calculation results of reference article⁷.

Compound	Local magnetic moment M(μ_B)				Magnetic moment M ($\mu_B/\text{Fe-atom}$)			
	GGA-	GGA-	PAW-		GGA-	GGA-	PAW-	
	PBE	PW91	LDA	EXP ⁶	PBE	PW91	LDA	Ref ⁷
α -Fe	2.232	2.168	1.904	2.220	2.232	2.168	1.904	2.200
Fe1	2.554	2.560	2.279	2.2-2.4				
Fe ₃ Si	Fe2	1.330	1.310	0.802	1.350	1.738	1.685	1.294
Si	Si	-0.040	-0.037	-0.009	-0.070			
Fe ₂ Si	—	—	—	—	—	1.052		0.945
Fe ₅ Si ₃	—	—	—	—	—	1.627	1.628	1.165
FeSi	—	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000
β -FeSi ₂	—	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000
α -FeSi ₂	—	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000
Si	—	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000

2. The slab models

Table S3. The investigated surfaces for the Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi, α-FeSi₂, β-FeSi₂ phases and the corresponding value of k-points.

Fe ₃ Si	surface	(100)	(110)	(111)	(211)	(311)	(310)
	Kpoints	3*3*1	3*7*1	7*7*1	3*3*1	4*7*1	4*3*1
Fe ₂ Si	surface	(001)	(110)	(011)	(100)	(101)	(111)
	Kpoints	7*7*1	5*4*1	7*5*1	6*5*1	5*7*1	5*5*1
Fe ₅ Si ₃	surface	(102)	(104)	(21-2)	-	-	-
	Kpoints	3*6*1	3*7*1	3*5*1	-	-	-
FeSi	surface	(001)	(01-2)	(1-2-2)	(2-1-1)	(3-1-3)	(3-11)
	Kpoints	5*5*1	3*5*1	3*3*1	3*3*1	3*3*1	3*3*1
α-FeSi ₂	surface	(011)	(100)	(110)	(120)	(231)	-
	Kpoints	5*3*1	5*5*1	5*3*1	5*3*1	3*3*1	-
β-FeSi ₂	surface	(100)	(110)	(111)	(120)	(210)	(211)
	Kpoints	7*7*1	7*5*1	5*5*1	7*3*1	7*3*1	3*5*1
	surface	(311)	(123)		-	-	-
	Kpoints	3*5*1	3*3*1		-	-	-
	surface	(001)	(101)	(110)	(10-2)	(111)	(100)
	Kpoints	9*9*1	5*9*1	5*7*1	9*3*1	7*5*1	9*5*1
	surface	(113)	(122)	(114)		-	-
	Kpoints	7*3*1	5*5*1	7*3*1		-	-
	surface	(001)	(010)	(011)	(041)	(114)	(211)
	Kpoints	5*5*1	3*3*1	3*3*1	3*3*1	5*3*1	3*3*1
	surface	(100)	(101)	(110)	(012)	(131)	(331)
	Kpoints	3*3*1	3*3*1	3*5*1	3*3*1	3*3*1	5*3*1
	surface	(312)	(421)	(771)			
	Kpoints	3*3*1	3*3*1	3*3*1			

3. Ab initio atomistic thermodynamics

To evaluate the surface stability at different temperature, partial SiH₄ pressure, and gas atmosphere, the *ab initio* atomistic thermodynamics developed by Reuter and Scheffler⁸⁻⁹ was used. In this method, the surface free energy (γ) of Fe_xSi_y can be calculated from Eq. (1), where G_{slab} is the Gibbs free energy of a slab with two equivalent surfaces, μ_{Fe} and μ_{Si} are the chemical potentials of Fe and Si atom, respectively, N_{Fe} and N_{Si} are the numbers of Fe and Si atoms in slabs, and A is the area of surface unit cell.

$$\gamma (T, P) = \frac{1}{2A} (G_{slab}(T, p, N_{Fe}, N_{Si}) - N_{Fe}\mu_{Fe}(T, p) - N_{Si}\mu_{Si}(T, p)) \quad (1)$$

The chemical potentials of x Fe atoms and y C atoms are related to the Gibbs free energy ($g_{Fe_xSi_y}^{bulk}$) per formula unit of the Fe_xSi_y bulk as shown in the following equation:

$$g_{Fe_xSi_y}^{bulk}(T, P) = x\mu_{Fe}(T, P) + y\mu_{Si}(T, P) \quad (2)$$

Inserting this constraint into Eq. (1) leads to Eq. (3) in which the surface free energy depends only on μ_{Si} , which relates to gas atmosphere, temperature, and pressure (see detailed discussion the relationship of T, P_{SiH_4} to the gas μ_{Si}).

$$\gamma(T, P) = \frac{1}{2A} (G_{slab}(T, p, N_{Fe}, N_{Si}) - \frac{N_{Fe}}{x} g_{Fe_xSi_y}^{bulk}(T, p) - (N_{Si} - \frac{y}{x} N_{Fe}) \mu_{Si}(T, p)) \quad (3)$$

Noteworthy, μ_{Si} cannot be varied without boundary⁸⁻⁹. If μ_{Si} became too low, all Fe would leave the sample, that is, the Fe_xSi_y phase would decompose into metallic iron, and, if the μ_{Si} becomes too high the silicon would leave the sample, that is the Fe_xSi_y phase would decompose into silicon crystal, thus the minimum and maximum μ_{Si} can be obtained from:

$$g_{Fe_xSi_y}^{bulk}(0,0) - xg_{Fe}^{bulk}(0,0) \leq y\mu_{Si}(0,0) \quad (4)$$

$$\mu_{Si}(0,0) \leq g_{Si}^{bulk}(0,0) \quad (5)$$

Table S4 lists the boundary of every Fe_xSi_y phases, during which the Fe_xSi_y can be stably exist.

In this paper, all the study will be discussed during this boundary. And this is considered from the thermodynamics; the kinetic parameter, which may play an important role in the silicon deposition on the surface, is not taken into account.

Table S4. The boundary of μ_{Si} for every Fe_xSi_y phase stably exist.

	Min μ_{Si}	Max μ_{Si}		Min μ_{Si}	Max μ_{Si}
Fe_3Si	-6.69	-5.425	FeSi	-6.447	-5.425
Fe_2Si	-6.584	-5.425	$\beta\text{-FeSi}_2$	-6.091	-5.425
Fe_5Si_3	-6.424	-5.425	$\alpha\text{-FeSi}_2$	-6.091	-5.425

The relationship of T, P_{SiH_4} to the gas μ_{Si}

For iron silicification under SiH_4/H_2 , the way to generate overall surface iron silicides is SiH_4 disproportionation into Si and H_2 ($\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$)¹⁰. The μ_{Si} is determined by the equilibrium of SiH_4 and H_2 gas mixture as shown in the following equation:



$$\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{SiH}_4} - 2\mu_{\text{H}_2} \quad (6)$$

For each ideal gas, its μ_i correlates with temperature and pressure is presented in Eq. (7); $E_i(0\text{ K})$ is the total energy of the ideal gas molecule; $\tilde{\mu}_i(T, p^\theta)$ includes the thermal contributions of the ideal gas molecule and the ideal gas molecule entropy at 1 atm, as shown in Eq.(8), which has been taken from the standard thermodynamic tables¹¹ and are given in the **Table S5**.

$$\mu_i(T, P_i) = E_i(0k) + \tilde{\mu}_i(T, p^\theta) + k_B T \ln \left(\frac{p_i}{p^\theta} \right) \quad (7)$$

$$\tilde{\mu}_i(T, p^\theta) = [H(T, p^\theta) - H^\theta(T_r)] - T[S^\theta(T) - S^\theta(0\text{K})], \quad p^\theta = 0.1\text{Mpa}, T_r = 298\text{K} \quad (8)$$

Inserting Eq. (7) into Eq. (6), the μ_{Si} under SiH_4/H_2 pretreatment can be expressed in Eq. (9).

$$\mu_{\text{Si}} = [E_{\text{SiH}_4}(0K) - 2E_{\text{H}_2}(0K)] + [\tilde{\mu}_{\text{SiH}_4}(T, p^\theta) - 2\tilde{\mu}_{\text{H}_2}(T, p^\theta)] + k_B T \ln \left(\frac{p_{\text{SiH}_4} p^\theta}{p_{\text{H}_2}^2} \right) \quad (9)$$

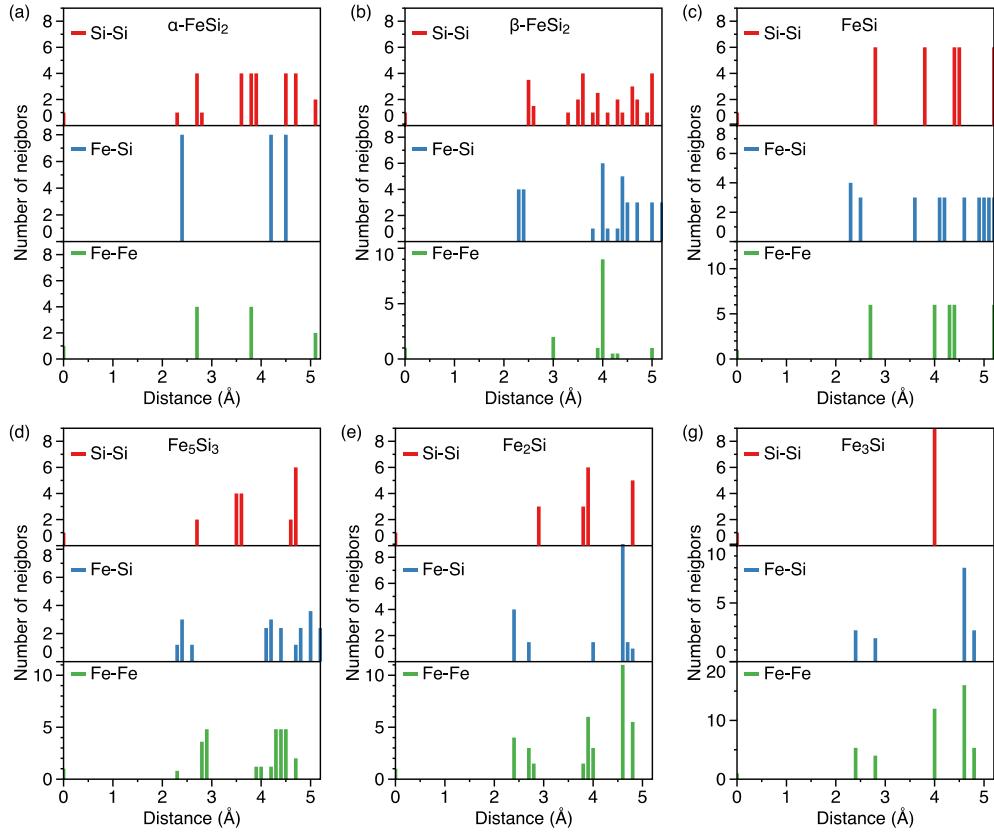


Figure S2. The average number of neighbors at different distances in the unit cell

Table S5. Thermal contribution of the ideal gas molecule and the ideal gas molecule entropy at different temperature (T, K) and 1 atm pressure

$$\tilde{\mu}_i(T, p^\theta) = [H(T, p^\theta) - H^\theta(T_r)] - T[S^\theta(T) - S^\theta(0K)]$$

Enthalpy reference temperature = $T_r = 298.15$ K

Standard state pressure = $p^\theta = 0.1$ MPa

T/K	SiH ₄		H ₂	
	$S^\theta(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$H - H^\theta(T_r)(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\theta(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$H - H^\theta(T_r)(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0	0	-10.538	0	-8.467
100	165.774	-7.212	100.727	-5.468
200	189.213	-3.819	119.412	-2.774
250	197.475	-1.965	125.64	-1.378
298.15	204.653	0	130.68	0
300	204.918	0.079	130.858	0.053
350	211.868	2.336	135.325	1.502
400	218.458	4.806	139.216	2.959
450	224.752	7.48	142.656	4.42
500	230.786	10.345	145.737	5.882
600	242.179	16.604	151.077	8.811
700	252.784	23.491	155.606	11.749
800	262.695	30.919	159.548	14.702
900	271.982	38.808	163.051	17.676
1000	280.701	47.086	166.216	20.68
1100	288.9	55.692	169.112	23.719
1200	296.625	64.572	171.79	26.797
1300	303.917	73.683	174.288	29.918
1400	310.814	82.99	176.633	33.082
1500	317.348	92.463	178.846	36.29

Table S6. The value of μ_{Si} under the $p = 1\text{atm}$, $T = 450 \sim 1500\text{K}$, and a (SiH_4/H_2) = $1/100 \sim 20/100$ conditions.

T (K)	μ_{Si} (eV)				
	a=1/100	a=5/100	a=10/100	a=15/100	a=20/100
450	-5.30	-5.23	-5.20	-5.19	-5.17
500	-5.29	-5.21	-5.18	-5.16	-5.15
600	-5.26	-5.18	-5.14	-5.12	-5.10
700	-5.24	-5.14	-5.10	-5.07	-5.05
800	-5.22	-5.11	-5.06	-5.03	-5.00
900	-5.20	-5.08	-5.02	-4.98	-4.96
1000	-5.19	-5.05	-4.98	-4.94	-4.91
1100	-5.18	-5.02	-4.95	-4.91	-4.87
1200	-5.16	-4.99	-4.92	-4.87	-4.84
1300	-5.16	-4.97	-4.89	-4.84	-4.80
1400	-5.15	-4.95	-4.86	-4.81	-4.77
1500	-5.15	-4.93	-4.84	-4.78	-4.74

Table S7. Calculated surface energies (eV/ \AA^2) for surfaces of Fe_3Si

Fe_3Si surface	Si potential (eV)						
	-6.6	-6.4	-6.2	-6	-5.8	-5.6	-5.4
(100)-Fe1	0.180	0.184	0.189	0.193	0.197	0.202	0.206
(100)-Si1	0.133	0.128	0.124	0.120	0.115	0.111	0.107
(110)-SiFe1	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142
(111)-Fe2	0.192	0.199	0.207	0.214	0.222	0.229	0.236
(111)-Fe1	0.178	0.180	0.182	0.185	0.187	0.190	0.192
(111)-SiFe1	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165
(111)-Si1	0.130	0.123	0.115	0.108	0.101	0.093	0.086
(211)-SiFe1	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153
(311)-Si2	0.142	0.138	0.135	0.131	0.127	0.123	0.120
(311)-Fe2	0.172	0.175	0.179	0.183	0.187	0.190	0.194
(311)-Fe1	0.154	0.156	0.157	0.158	0.159	0.161	0.162
(311)-Si1	0.170	0.169	0.168	0.166	0.165	0.164	0.163

(310)-SiFe1	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155
-------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Table S8. Calculated surface energies (eV/Å²) for surfaces of Fe₂Si

Fe ₂ Si surface	Si potential (eV)					
	-6.4	-6.2	-6	-5.8	-5.6	-5.4
(001)-Fe1	0.143	0.147	0.151	0.155	0.158	0.162
(001)-Si3	0.146	0.135	0.123	0.112	0.101	0.090
(001)-Fe2	0.259	0.270	0.282	0.293	0.304	0.315
(001)-Si2	0.122	0.118	0.114	0.111	0.107	0.103
(001)-Si1	0.150	0.146	0.142	0.138	0.134	0.131
(011)-Fe1	0.092	0.095	0.099	0.102	0.105	0.108
(011)-Si2	0.322	0.318	0.313	0.309	0.305	0.300
(011)-Fe3	0.181	0.183	0.185	0.187	0.189	0.192
(011)-Si1	0.178	0.176	0.174	0.172	0.169	0.167
(011)-Si3	0.148	0.141	0.135	0.128	0.122	0.115
(011)-Fe2	0.159	0.161	0.164	0.166	0.168	0.170
(21-2)-Si1	0.162	0.160	0.158	0.157	0.155	0.153
(21-2)-Fe2	0.168	0.170	0.171	0.173	0.175	0.177
(21-2)-SiFe1	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158
(21-2)-Fe1	0.166	0.168	0.169	0.171	0.173	0.175
(21-2)-Si2	0.155	0.153	0.151	0.149	0.147	0.146
(100)-Si1	0.145	0.142	0.139	0.137	0.134	0.131
(100)-Fe1	0.169	0.174	0.179	0.184	0.190	0.195
(101)-Si3	0.119	0.112	0.106	0.099	0.093	0.087
(101)-Si1	0.168	0.165	0.163	0.161	0.159	0.157
(101)-Fe2	0.158	0.160	0.162	0.164	0.166	0.169
(101)-Si2	0.144	0.142	0.140	0.138	0.136	0.134
(101)-Fe1	0.154	0.156	0.159	0.161	0.163	0.165
(101)-Fe3	0.177	0.183	0.190	0.196	0.203	0.209
(104)-Si3	0.266	0.259	0.252	0.245	0.238	0.231
(104)-SiFe1	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155
(104)-Si2	0.130	0.129	0.127	0.125	0.123	0.122
(104)-Fe2	0.086	0.088	0.089	0.091	0.093	0.095
(104)-Si1	0.137	0.136	0.135	0.134	0.133	0.132
(104)-Fe1	0.140	0.142	0.144	0.146	0.147	0.149
(102)-Si2	0.178	0.175	0.172	0.169	0.166	0.163
(102)-Fe2	0.179	0.185	0.191	0.197	0.203	0.209
(102)-Si1	0.188	0.191	0.194	0.197	0.200	0.203
(102)-SiFe1	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135
(102)-Si3	0.134	0.127	0.121	0.115	0.109	0.103
(110)-SiFe1	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136
(111)-Si3	0.137	0.133	0.129	0.125	0.120	0.116

(111)-Fe3	0.170	0.174	0.178	0.183	0.187	0.191
(111)-Si1	0.151	0.150	0.149	0.147	0.146	0.144
(111)-Si2	0.153	0.151	0.150	0.148	0.147	0.145
(111)-Fe1	0.157	0.158	0.160	0.161	0.162	0.164
(111)-Fe2	0.158	0.160	0.161	0.162	0.164	0.165

Table S9. Calculated surface energies (eV/Å²) for surfaces of Fe₅Si₃

Fe ₅ Si ₃ surface	Si potential (eV)					
	-6.4	-6.2	-6	-5.8	-5.6	-5.4
(001)-Fe1	0.139	0.142	0.145	0.148	0.151	0.154
(001)-Si1	0.097	0.094	0.091	0.088	0.085	0.082
(01-2)-Fe1	0.140	0.141	0.142	0.143	0.144	0.145
(01-2)-Si2	0.125	0.123	0.121	0.119	0.117	0.115
(01-2)-Fe2	0.145	0.147	0.149	0.151	0.153	0.155
(01-2)-Si1	0.129	0.128	0.127	0.126	0.125	0.125
(01-2)-Si3	0.121	0.116	0.112	0.107	0.102	0.097
(01-2)-SiFe1	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117
(01-2)-Fe3	0.133	0.138	0.143	0.148	0.152	0.157
(1-2-2)-Fe1	0.129	0.129	0.130	0.130	0.130	0.131
(1-2-2)-Fe2	0.133	0.135	0.137	0.139	0.141	0.143
(1-2-2)-SiFe1	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124
(1-2-2)-Si1	0.132	0.131	0.131	0.130	0.130	0.129
(1-2-2)-Fe4	0.154	0.157	0.161	0.165	0.169	0.173
(1-2-2)-Fe3	0.150	0.152	0.155	0.157	0.160	0.162
(1-2-2)-Si3	0.133	0.130	0.128	0.125	0.123	0.120
(1-2-2)-Si2	0.127	0.125	0.122	0.120	0.118	0.116
(2-1-1)-Fe4	0.141	0.147	0.152	0.158	0.163	0.168
(2-1-1)-Si4	0.132	0.127	0.121	0.116	0.111	0.105
(2-1-1)-Fe5	0.150	0.157	0.164	0.172	0.179	0.186
(2-1-1)-Si1	0.136	0.135	0.134	0.133	0.131	0.130
(2-1-1)-Si2	0.149	0.147	0.145	0.143	0.142	0.140
(2-1-1)-Fe2	0.138	0.140	0.142	0.143	0.145	0.147
(2-1-1)-Si3	0.133	0.131	0.129	0.127	0.126	0.124
(2-1-1)-Si5	0.145	0.137	0.130	0.123	0.116	0.109
(2-1-1)-Fe1	0.145	0.146	0.148	0.149	0.150	0.151
(2-1-1)-SiFe1	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
(2-1-1)-Fe3	0.144	0.146	0.148	0.150	0.151	0.153
(3-1-3)-Fe2	0.133	0.134	0.135	0.136	0.137	0.138
(3-1-3)-Fe3	0.137	0.138	0.139	0.140	0.141	0.142
(3-1-3)-Si1	0.129	0.128	0.127	0.126	0.125	0.124
(3-1-3)-Si3	0.130	0.129	0.127	0.125	0.124	0.122
(3-1-3)-Fe1	0.125	0.127	0.128	0.129	0.130	0.132
(3-1-3)-Si2	0.131	0.129	0.128	0.126	0.125	0.124

(3-1-3)-SiFe1	0.126	0.126	0.126	0.126	0.126	0.126
(3-11)-Fe5	0.140	0.142	0.144	0.145	0.147	0.149
(3-11)-Fe4	0.073	0.074	0.075	0.076	0.077	0.078
(3-11)-Fe2	0.075	0.076	0.076	0.076	0.077	0.077
(3-11)-Fe3	0.137	0.137	0.138	0.138	0.138	0.139
(3-11)-Si3	0.134	0.133	0.132	0.131	0.130	0.129
(3-11)-Si5	0.075	0.074	0.072	0.071	0.070	0.068
(3-11)-Si1	0.149	0.149	0.148	0.148	0.147	0.147
(3-11)-SiFe1	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074
(3-11)-Fe1	0.069	0.069	0.070	0.070	0.070	0.071
(3-11)-Si2	0.074	0.073	0.072	0.072	0.071	0.070
(3-11)-SiFe2	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068
(3-11)-Si4	0.069	0.068	0.067	0.065	0.064	0.063
(011)-SiFe1	0.128	0.128	0.128	0.128	0.128	0.128
(011)-Si1	0.138	0.138	0.137	0.136	0.135	0.134
(011)-Fe1	0.134	0.135	0.136	0.137	0.138	0.138
(011)-Fe2	0.143	0.145	0.147	0.148	0.150	0.151
(011)-Si3	0.136	0.133	0.131	0.128	0.126	0.123
(011)-Si2	0.127	0.125	0.124	0.122	0.120	0.119
(011)-Fe3	0.128	0.130	0.133	0.135	0.137	0.140
(100)-Fe1	0.134	0.137	0.139	0.142	0.144	0.147
(100)-Fe2	0.183	0.188	0.193	0.199	0.204	0.209
(100)-Si1	0.142	0.140	0.137	0.135	0.132	0.130
(100)-SiFe1	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136
(100)-Si2	0.158	0.153	0.148	0.142	0.137	0.132
(100)-Fe3	0.188	0.201	0.214	0.227	0.239	0.252
(110)-Fe5	0.168	0.173	0.178	0.184	0.189	0.194
(110)-Fe2	0.140	0.142	0.144	0.147	0.149	0.151
(110)-SiFe1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130
(110)-Fe1	0.145	0.146	0.147	0.147	0.148	0.149
(110)-Fe3	0.145	0.140	0.136	0.131	0.127	0.122
(110)-Si1	0.131	0.130	0.130	0.129	0.128	0.127
(110)-Si3	0.136	0.131	0.126	0.120	0.115	0.110
(110)-Si2	0.160	0.158	0.155	0.153	0.151	0.149
(110)-Fe4	0.158	0.162	0.167	0.171	0.175	0.180
(120)-Fe6	0.156	0.160	0.163	0.167	0.170	0.173
(120)-Fe1	0.155	0.154	0.153	0.152	0.151	0.150
(120)-SiFe1	0.161	0.161	0.161	0.161	0.161	0.161
(120)-SiFe2	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157
(120)-Si2	0.156	0.154	0.153	0.151	0.149	0.147
(120)-Si1	0.159	0.156	0.153	0.149	0.146	0.142
(120)-Fe5	0.142	0.144	0.147	0.149	0.151	0.154
(120)-Fe7	0.158	0.162	0.167	0.172	0.177	0.182
(120)-Fe4	0.149	0.151	0.153	0.155	0.157	0.159

(120)-Fe3	0.156	0.157	0.159	0.160	0.162	0.163
(120)-SiFe3	0.133	0.133	0.133	0.133	0.133	0.133
(120)-Fe2	0.167	0.168	0.169	0.170	0.171	0.172
(231)-SiFe1	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140
(231)-Fe4	0.141	0.143	0.144	0.145	0.147	0.148
(231)-Fe3	0.139	0.141	0.142	0.143	0.144	0.145
(231)-Fe2	0.140	0.141	0.142	0.143	0.144	0.145
(231)-Si2	0.136	0.135	0.134	0.134	0.133	0.132
(231)-Si1	0.143	0.142	0.142	0.142	0.141	0.141
(231)-Fe1	0.138	0.139	0.139	0.139	0.140	0.140

Table S10. Calculated surface energies (eV/Å²) for surfaces of FeSi

FeSi surface	Si potential (eV)					
	-6.4	-6.2	-6	-5.8	-5.6	-5.4
(100)-Fe1	0.185	0.195	0.205	0.215	0.225	0.236
(100)-Si1	0.148	0.138	0.128	0.117	0.107	0.097
(100)-SiFe1	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167
(100)-SiFe2	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
(110)-Fe2	0.183	0.190	0.197	0.205	0.212	0.219
(110)-SiFe2	0.169	0.169	0.169	0.169	0.169	0.169
(110)-Si2	0.150	0.143	0.136	0.129	0.122	0.115
(110)-SiFe1	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140
(110)-Si1	0.155	0.147	0.140	0.133	0.126	0.119
(110)-Fe1	0.147	0.154	0.161	0.168	0.176	0.183
(111)-Fe2	0.178	0.178	0.178	0.178	0.178	0.178
(111)-Fe1	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
(111)-Si1	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
(111)-Si2	0.147	0.147	0.147	0.147	0.147	0.147
(120)-Fe3	0.166	0.175	0.184	0.193	0.202	0.211
(120)-Fe2	0.163	0.168	0.172	0.177	0.181	0.186
(120)-SiFe2	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159
(120)-Si1	0.158	0.153	0.148	0.144	0.139	0.135
(120)-Si3	0.151	0.142	0.133	0.124	0.115	0.106
(120)-Si2	0.140	0.135	0.131	0.126	0.122	0.117
(120)-SiFe1	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164
(120)-Fe1	0.170	0.175	0.179	0.184	0.188	0.193
(210)-Fe1	0.172	0.177	0.181	0.186	0.191	0.195
(210)-SiFe1	0.177	0.177	0.177	0.177	0.177	0.177
(210)-SiFe2	0.163	0.163	0.163	0.163	0.163	0.163
(210)-Si2	0.153	0.149	0.144	0.140	0.135	0.131
(210)-Si1	0.177	0.172	0.168	0.163	0.159	0.154
(210)-SiFe3	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186
(210)-SiFe4	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140

(210)-Fe2	0.176	0.180	0.185	0.190	0.194	0.199
(211)-Si2	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159
(211)-Fe3	0.163	0.163	0.163	0.163	0.163	0.163
(211)-Fe2	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
(211)-Fe1	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
(211)-SiFe1	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158
(211)-Si3	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154
(211)-Si1	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166
(311)-Si1	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152
(311)-Fe1	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158
(311)-Fe2	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
(311)-Fe3	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158
(311)-SiFe1	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142
(311)-Si2	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160
(123)-Si1	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158
(123)-SiFe1	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158	0.158
(123)-Fe1	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164
(123)-Fe2	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167
(123)-Si2	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162
(123)-Si3	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
(123)-Si4	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152

Table S11. Calculated surface energies (eV/Å²) for surfaces of α-FeSi₂

α-FeSi ₂ surface	Si potential (eV)			
	-6	-5.8	-5.6	-5.4
(001)-Fe1	0.199	0.227	0.254	0.282
(001)-SiFe1	0.130	0.130	0.130	0.130
(001)-Si1	0.160	0.132	0.105	0.077
(10-2)-Fe1	0.149	0.159	0.169	0.179
(10-2)-SiFe1	0.114	0.114	0.114	0.114
(10-2)-Si1	0.120	0.110	0.100	0.090
(101)-Fe1	0.170	0.183	0.196	0.208
(101)-SiFe1	0.137	0.124	0.111	0.099
(101)-Si1	0.099	0.099	0.099	0.099
(110)-SiFe1	0.103	0.103	0.103	0.103
(111)-Fe1	0.127	0.137	0.147	0.156
(111)-SiFe1	0.120	0.120	0.120	0.120
(111)-Si1	0.129	0.120	0.110	0.101
(113)-Fe1	0.140	0.147	0.153	0.160
(113)-SiFe1	0.127	0.127	0.127	0.127
(113)-Si1	0.133	0.127	0.120	0.113
(114)-Fe1	0.144	0.149	0.155	0.161

(114)-SiFe1	0.132	0.132	0.132	0.132
(114)-Si1	0.134	0.128	0.122	0.117
(122)-Fe1	0.123	0.129	0.135	0.141
(122)-SiFe1	0.122	0.122	0.122	0.122
(122)-Si1	0.117	0.111	0.105	0.099
(100)-Fe1	0.145	0.160	0.174	0.189
(100)-Si1	0.166	0.152	0.138	0.123

Table S12. Calculated surface energies (eV/Å²) for surfaces of β-FeSi₂

β-FeSi₂ surface	Si potential (eV)			
	-6	-5.8	-5.6	-5.4
(001)-SiFe3	0.102	0.102	0.102	0.102
(001)-Fe1	0.069	0.079	0.090	0.100
(001)-Fe2	0.142	0.152	0.162	0.173
(001)-SiFe1	0.143	0.143	0.143	0.143
(001)-SiFe2	0.099	0.099	0.099	0.099
(001)-Si1	0.130	0.119	0.109	0.098
(001)-Si2	0.127	0.117	0.106	0.096
(010)-SiFe1	0.142	0.142	0.142	0.142
(010)-Fe1	0.135	0.145	0.156	0.166
(010)-Fe2	0.182	0.193	0.203	0.213
(010)-Si2	0.168	0.158	0.148	0.137
(010)-Si1	0.175	0.164	0.154	0.143
(010)-SiFe2	0.139	0.139	0.139	0.139
(010)-SiFe3	0.167	0.167	0.167	0.167
(011)-Fe5	0.175	0.190	0.204	0.219
(011)-Fe4	0.170	0.181	0.192	0.203
(011)-Si2	0.161	0.153	0.146	0.138
(011)-Fe3	0.167	0.175	0.182	0.189
(011)-Si5	0.154	0.143	0.132	0.121
(011)-Si4	0.158	0.147	0.136	0.125
(011)-Si3	0.155	0.148	0.140	0.133
(011)-Si1	0.154	0.150	0.146	0.143
(011)-SiFe1	0.163	0.163	0.163	0.163
(011)-Fe1	0.164	0.168	0.172	0.175
(011)-Fe2	0.160	0.168	0.175	0.182
(041)-Si2	0.143	0.140	0.137	0.135
(041)-Fe1	0.156	0.158	0.161	0.163
(041)-Fe3	0.143	0.145	0.148	0.150
(041)-Fe4	0.150	0.153	0.157	0.161
(041)-SiFe3	0.144	0.144	0.144	0.144
(041)-Si3	0.140	0.138	0.135	0.133
(041)-Si4	0.138	0.136	0.133	0.131

(041)-SiFe2	0.142	0.142	0.142	0.142
(041)-Si5	0.146	0.143	0.141	0.138
(041)-Fe2	0.150	0.152	0.155	0.157
(041)-SiFe1	0.147	0.147	0.147	0.147
(041)-Si6	0.153	0.148	0.143	0.138
(041)-Si1	0.153	0.151	0.148	0.146
(111)-SiFe1	0.125	0.125	0.125	0.125
(111)-Fe3	0.137	0.143	0.150	0.156
(111)-Fe4	0.138	0.144	0.151	0.157
(111)-SiFe2	0.122	0.122	0.122	0.122
(111)-Fe2	0.133	0.139	0.146	0.152
(111)-Fe5	0.150	0.156	0.163	0.169
(111)-Si4	0.111	0.104	0.098	0.091
(111)-Si6	0.106	0.099	0.093	0.087
(111)-SiFe3	0.129	0.129	0.129	0.129
(111)-Si1	0.115	0.112	0.109	0.105
(111)-SiFe4	0.121	0.121	0.121	0.121
(111)-Fe1	0.132	0.135	0.138	0.141
(111)-Si5	0.110	0.104	0.097	0.091
(111)-Si2	0.110	0.107	0.104	0.101
(111)-Si3	0.112	0.106	0.099	0.093
(111)-SiFe5	0.118	0.118	0.118	0.118
(111)-SiFe6	0.137	0.137	0.137	0.137
(114)-Fe2	0.123	0.124	0.125	0.126
(114)-SiFe1	0.123	0.123	0.123	0.123
(114)-Fe3	0.121	0.123	0.124	0.125
(114)-Fe7	0.118	0.121	0.123	0.126
(114)-Fe8	0.120	0.124	0.128	0.131
(114)-Fe4	0.117	0.118	0.119	0.120
(114)-Si4	0.115	0.113	0.112	0.111
(114)-Fe1	0.114	0.114	0.115	0.116
(114)-Si5	0.115	0.112	0.110	0.107
(114)-Fe6	0.101	0.102	0.104	0.105
(114)-SiFe2	0.109	0.109	0.109	0.109
(114)-SiFe3	0.105	0.105	0.105	0.105
(114)-Si6	0.122	0.119	0.117	0.114
(114)-Si2	0.123	0.122	0.120	0.119
(114)-Si7	0.113	0.109	0.105	0.102
(114)-Fe5	0.107	0.108	0.109	0.110
(114)-Fe6	0.108	0.110	0.113	0.115
(114)-Si3	0.119	0.118	0.117	0.116
(114)-Si1	0.125	0.123	0.122	0.121
(211)-Fe5	0.143	0.145	0.148	0.150
(211)-Fe3	0.147	0.148	0.149	0.150

(211)-Si1	0.153	0.152	0.151	0.149
(211)-SiFe4	0.152	0.152	0.152	0.152
(211)-Si5	0.154	0.152	0.149	0.147
(211)-SiFe5	0.122	0.122	0.122	0.122
(211)-SiFe6	0.130	0.130	0.130	0.130
(211)-Si3	0.135	0.134	0.133	0.132
(211)-Si8	0.147	0.144	0.140	0.136
(211)-Fe4	0.119	0.122	0.124	0.127
(211)-Si6	0.146	0.144	0.141	0.139
(211)-Si2	0.147	0.146	0.145	0.144
(211)-SiFe3	0.152	0.152	0.152	0.152
(211)-Si4	0.133	0.131	0.130	0.129
(211)-Si7	0.130	0.128	0.125	0.123
(211)-Fe6	0.135	0.138	0.142	0.145
(211)-Fe1	0.132	0.133	0.135	0.136
(211)-SiFe1	0.147	0.147	0.147	0.147
(211)-Fe2	0.142	0.143	0.145	0.146
(211)-SiFe2	0.133	0.133	0.133	0.133
(131)-SiFe1	0.137	0.137	0.137	0.137
(131)-Si2	0.136	0.134	0.132	0.131
(131)-Si3	0.136	0.135	0.133	0.132
(131)-Fe2	0.149	0.154	0.159	0.163
(131)-Si1	0.140	0.139	0.137	0.135
(131)-Fe3	0.135	0.139	0.144	0.149
(131)-Si5	0.146	0.141	0.136	0.132
(131)-Si4	0.139	0.135	0.132	0.129
(131)-Fe1	0.137	0.140	0.143	0.147
(312)-Fe3	0.136	0.139	0.143	0.146
(312)-SiFe1	0.126	0.126	0.126	0.126
(312)-Si2	0.134	0.132	0.131	0.129
(312)-Fe4	0.137	0.141	0.146	0.151
(312)-Fe5	0.145	0.150	0.155	0.160
(312)-Fe2	0.141	0.142	0.144	0.146
(312)-Si1	0.137	0.135	0.134	0.132
(312)-SiFe2	0.119	0.119	0.119	0.119
(312)-Si4	0.142	0.137	0.132	0.127
(312)-Fe1	0.132	0.134	0.136	0.137
(312)-Si3	0.134	0.129	0.124	0.119
(421)-Fe2	0.125	0.128	0.131	0.134
(421)-Fe1	0.128	0.129	0.130	0.132
(421)-Fe3	0.126	0.129	0.131	0.134
(421)-SiFe1	0.130	0.130	0.130	0.130
(421)-SiFe2	0.128	0.128	0.128	0.128
(421)-SiFe3	0.130	0.130	0.130	0.130

(421)-Si1	0.133	0.130	0.127	0.125
(421)-SiFe4	0.126	0.126	0.126	0.126
(421)-SiFe5	0.125	0.125	0.125	0.125
(100)-Fe2	0.160	0.173	0.186	0.200
(100)-SiFe1	0.145	0.145	0.145	0.145
(100)-Fe1	0.159	0.172	0.185	0.198
(100)-Si2	0.157	0.144	0.131	0.118
(100)-Si1	0.139	0.125	0.112	0.099
(101)-Fe5	0.181	0.197	0.213	0.230
(101)-Fe2	0.173	0.182	0.190	0.198
(101)-SiFe1	0.164	0.164	0.164	0.164
(101)-Si2	0.134	0.126	0.118	0.109
(101)-Si5	0.141	0.125	0.108	0.092
(101)-Si4	0.145	0.132	0.120	0.108
(101)-Si3	0.129	0.121	0.113	0.105
(101)-Si1	0.115	0.111	0.107	0.103
(101)-SiFe2	0.108	0.108	0.108	0.108
(101)-Fe1	0.136	0.140	0.144	0.148
(101)-Fe3	0.157	0.165	0.173	0.181
(101)-Fe4	0.169	0.181	0.193	0.206
(110)-Fe2	0.185	0.201	0.217	0.234
(110)-Fe1	0.170	0.179	0.187	0.195
(110)-SiFe1	0.168	0.168	0.168	0.168
(110)-Si2	0.153	0.145	0.137	0.129
(110)-Si5	0.165	0.148	0.132	0.116
(110)-Si4	0.147	0.135	0.123	0.110
(110)-Si3	0.139	0.130	0.122	0.114
(110)-Si1	0.126	0.122	0.117	0.113
(110)-SiFe2	0.117	0.117	0.117	0.117
(012)-Fe4	0.156	0.160	0.165	0.170
(012)-SiFe1	0.153	0.153	0.153	0.153
(012)-Fe2	0.156	0.159	0.161	0.163
(012)-Si2	0.151	0.148	0.146	0.144
(012)-SiFe2	0.154	0.154	0.154	0.154
(012)-SiFe3	0.151	0.151	0.151	0.151
(012)-Fe3	0.155	0.157	0.160	0.162
(012)-Fe1	0.158	0.160	0.163	0.165
(012)-Fe5	0.157	0.162	0.167	0.171
(012)-Si5	0.148	0.144	0.139	0.134
(012)-Si3	0.147	0.145	0.142	0.140
(012)-Si1	0.152	0.150	0.148	0.145
(012)-Si4	0.151	0.147	0.142	0.137
(331)-Fe1	0.120	0.122	0.123	0.124
(331)-SiFe1	0.124	0.124	0.124	0.124

(331)-Fe2	0.109	0.110	0.112	0.113
(331)-Si1	0.123	0.122	0.120	0.119
(331)-Si3	0.117	0.115	0.112	0.110
(331)-Si6	0.113	0.109	0.105	0.101
(331)-Si4	0.113	0.111	0.108	0.106
(331)-Si5	0.119	0.115	0.111	0.107
(331)-Fe3	0.132	0.134	0.137	0.140
(331)-Si2	0.119	0.118	0.117	0.115
(711)-Fe4	0.146	0.149	0.152	0.155
(711)-Fe5	0.148	0.150	0.153	0.156
(711)-Fe6	0.141	0.145	0.149	0.152
(711)-Si6	0.143	0.140	0.136	0.132
(711)-Si2	0.131	0.130	0.129	0.127
(711)-Si4	0.141	0.138	0.135	0.133
(711)-Fe1	0.138	0.138	0.139	0.140
(711)-Fe2	0.135	0.137	0.139	0.141
(711)-Fe3	0.144	0.146	0.148	0.149
(711)-Si1	0.138	0.137	0.136	0.135
(711)-Si3	0.141	0.139	0.137	0.135
(711)-SiFe1	0.133	0.133	0.133	0.133
(711)-SiFe2	0.150	0.150	0.150	0.150
(711)-SiFe3	0.143	0.143	0.143	0.143
(711)-Si5	0.144	0.140	0.137	0.133
(711)-SiFe4	0.137	0.137	0.137	0.137

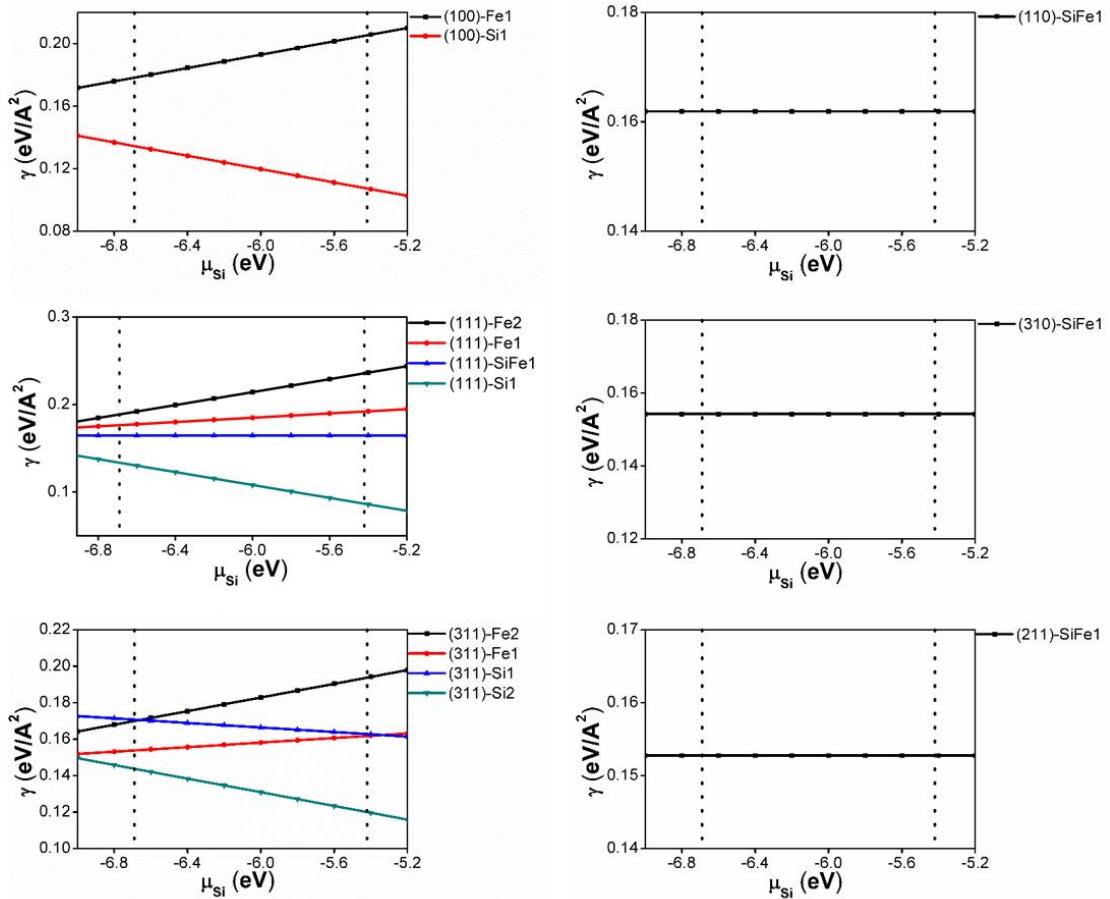


Figure S3. The relationship of surface energy of the Fe_3Si surfaces with the different termination to the μ_{Si} .

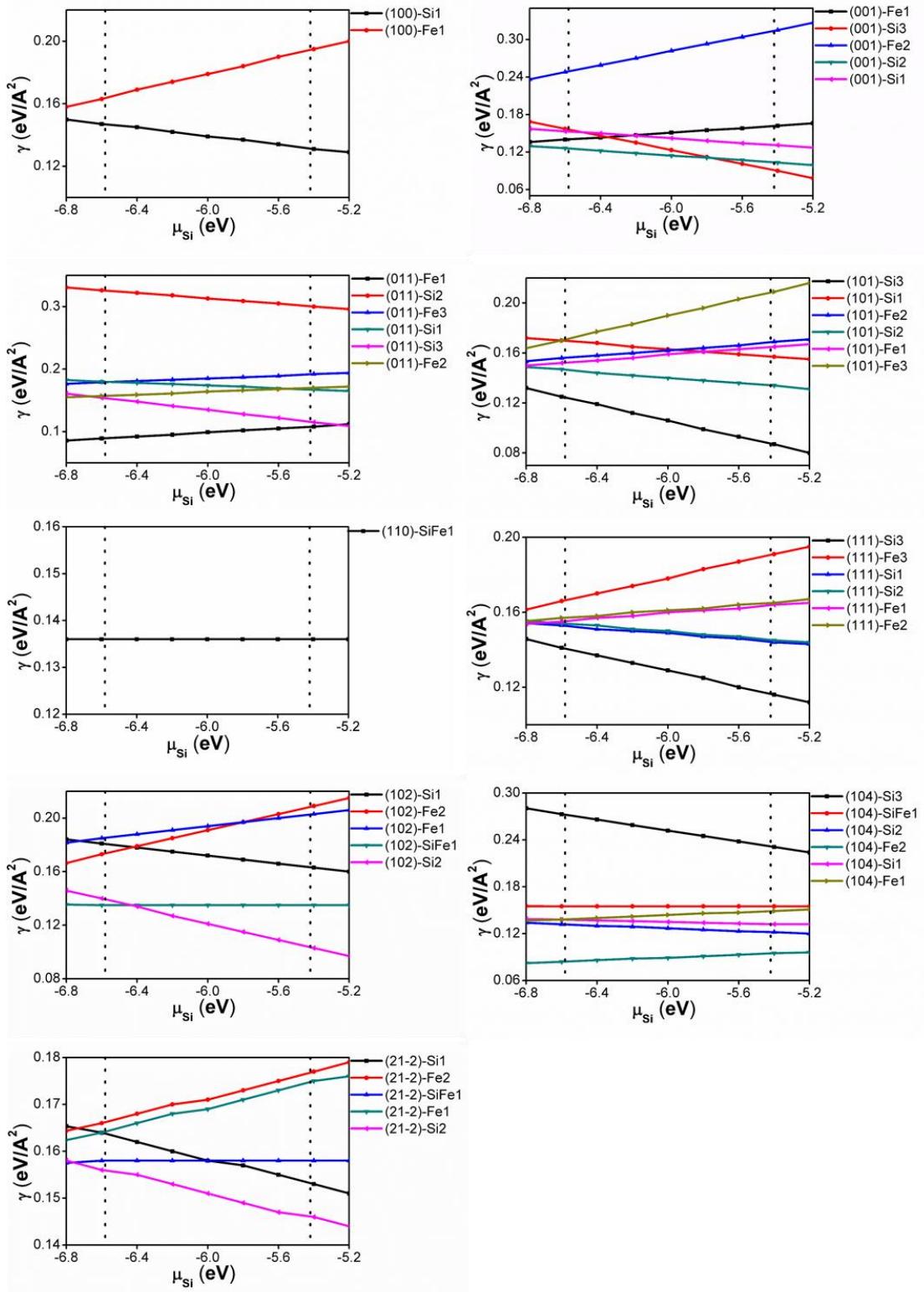


Figure S4. The relationship of surface energy of the Fe_2Si surfaces with the different termination to the μ_{Si} .

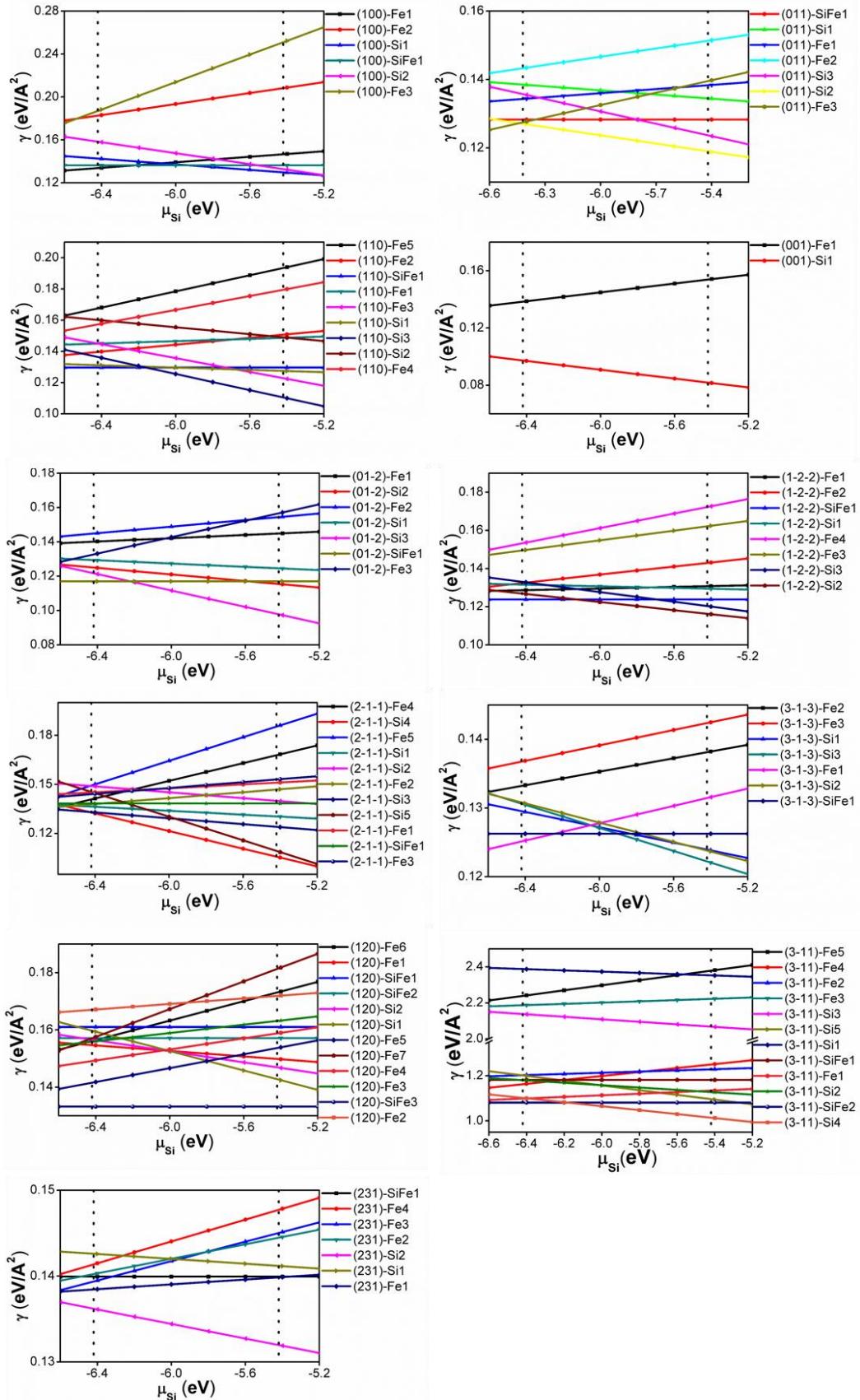


Figure S5. The relationship of surface energy of the Fe_5Si_3 surfaces with the different termination to the μ_{Si} .

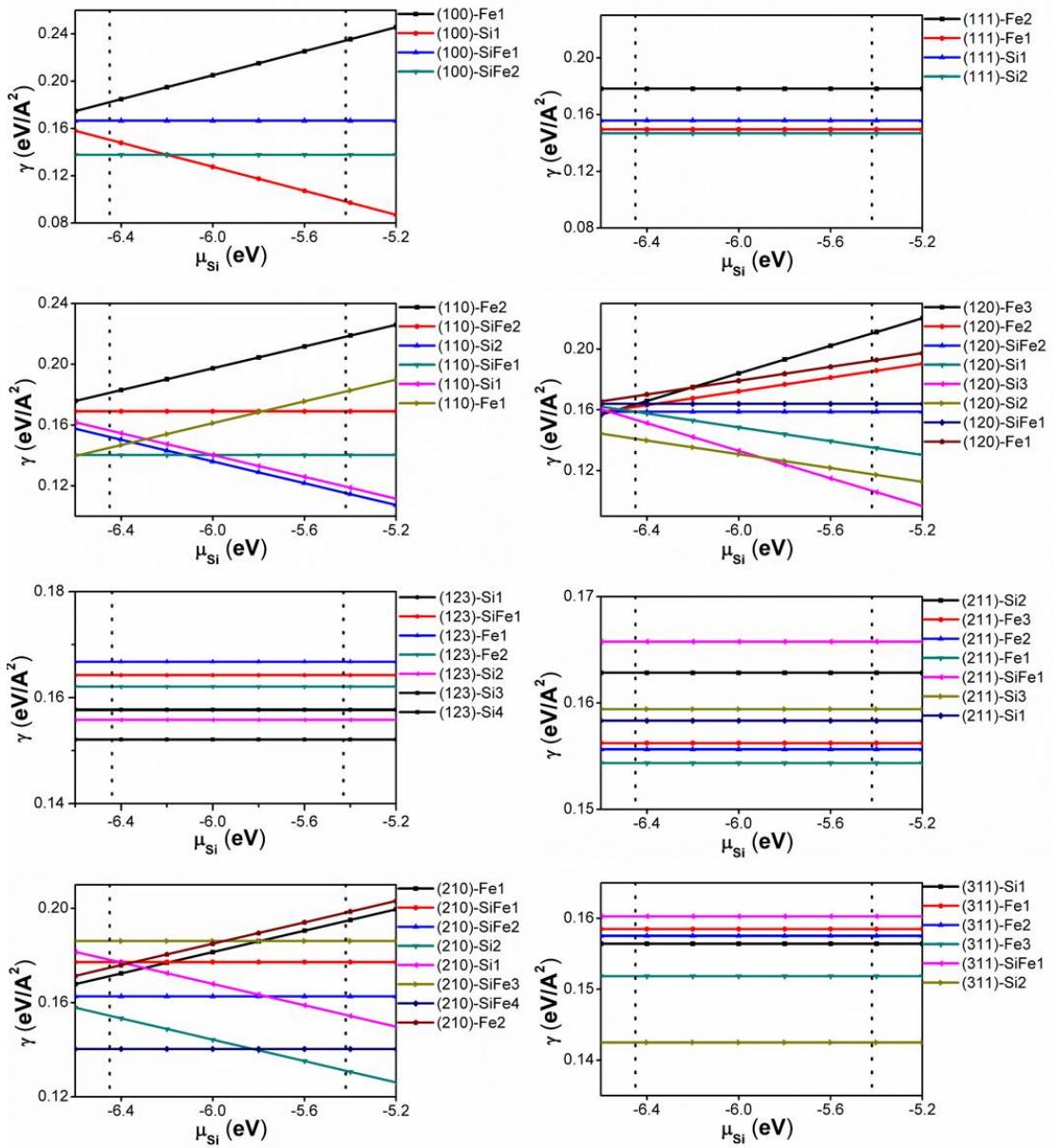


Figure S6. The relationship of surface energy of the FeSi surfaces with the different termination to the μ_{Si} .

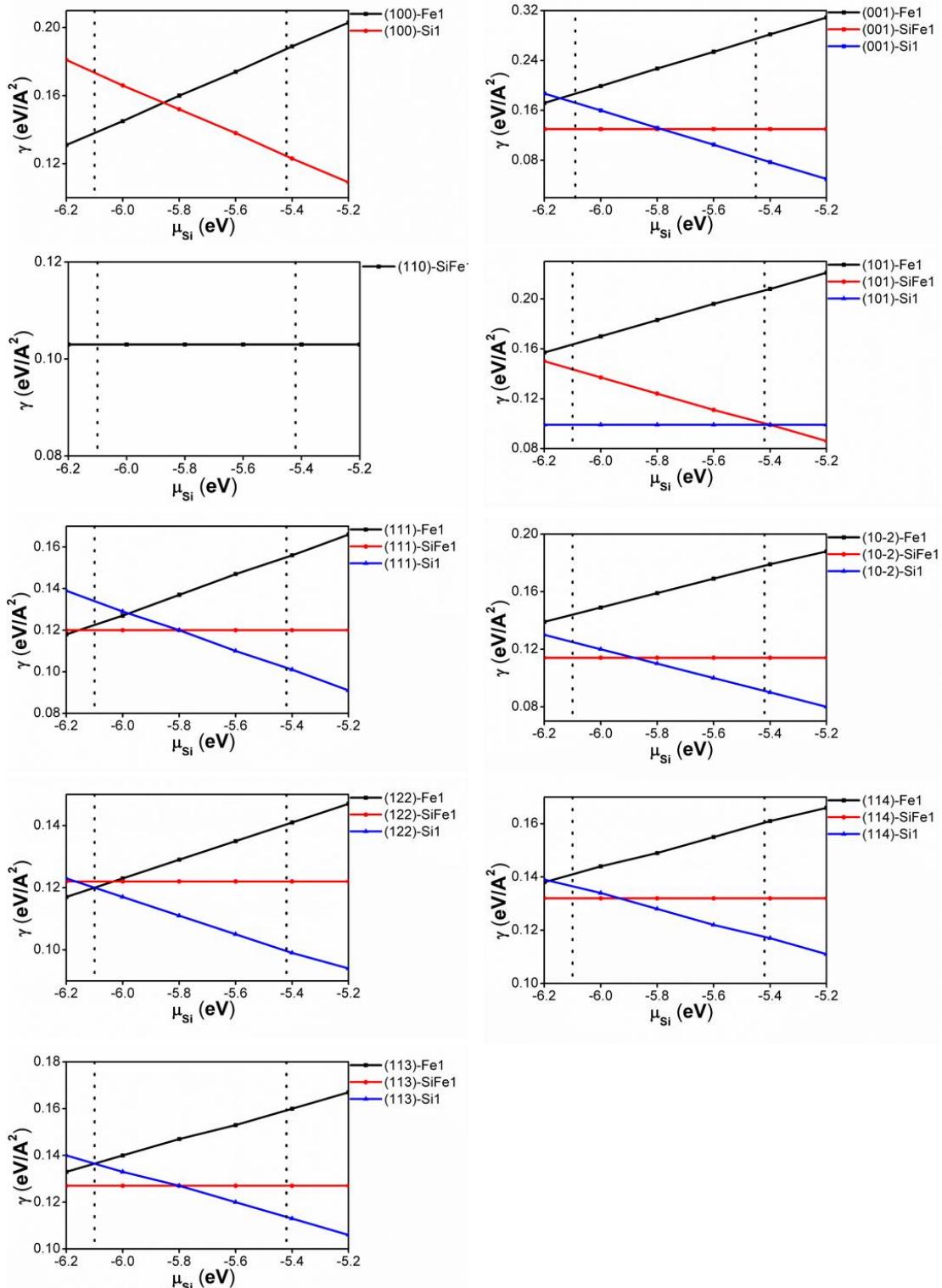
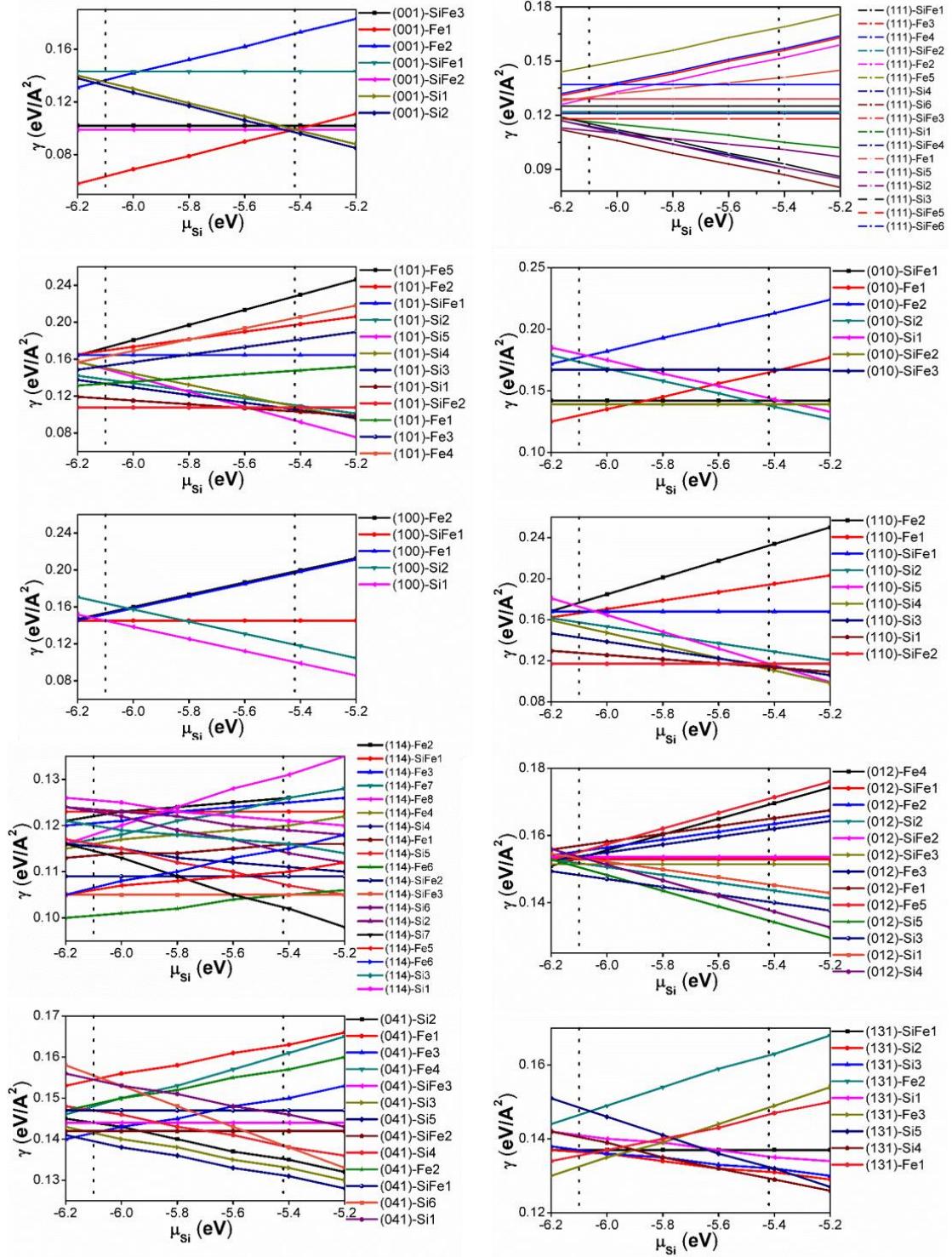


Figure S7. The relationship of surface energy of the α -FeSi₂ surfaces with the different termination to the μ_{Si} .



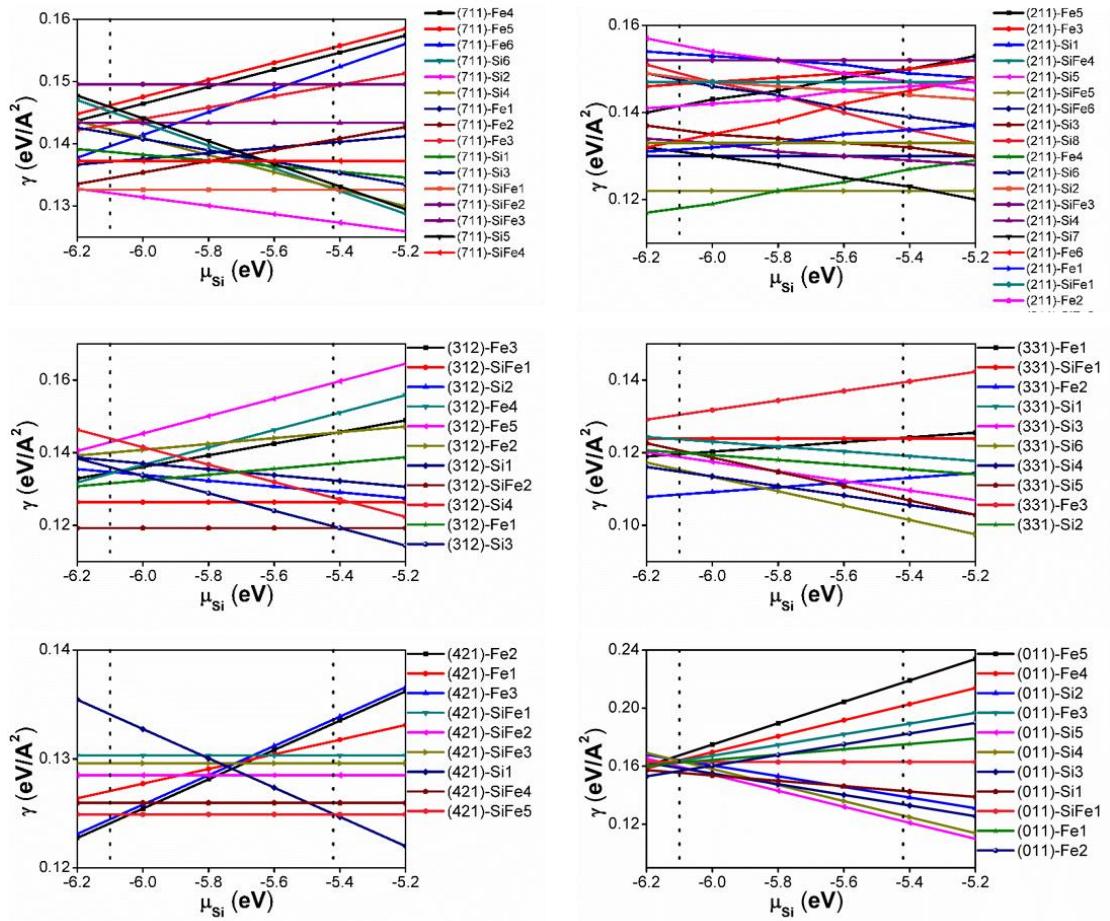


Figure S8. The relationship of surface energy of the β -FeSi₂ surfaces with the different termination to the μ_{Si} .

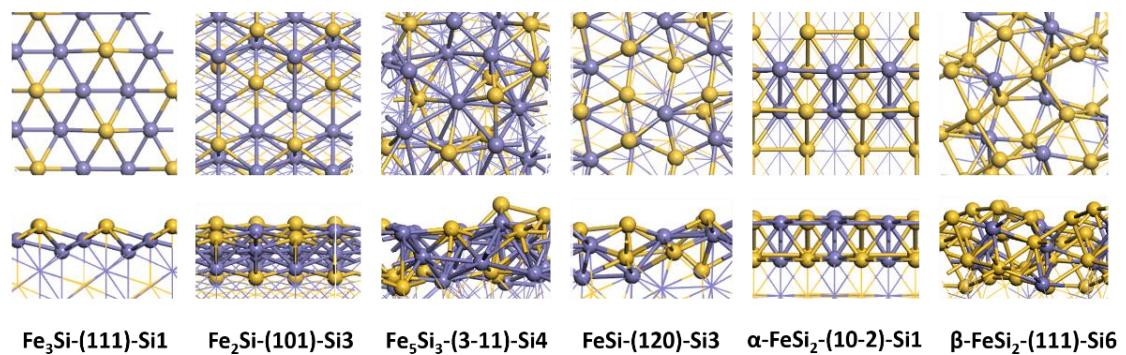


Figure S9. Surface structures of most stable surfaces which have largest exposed surface area in Wulff construction of the iron silicides

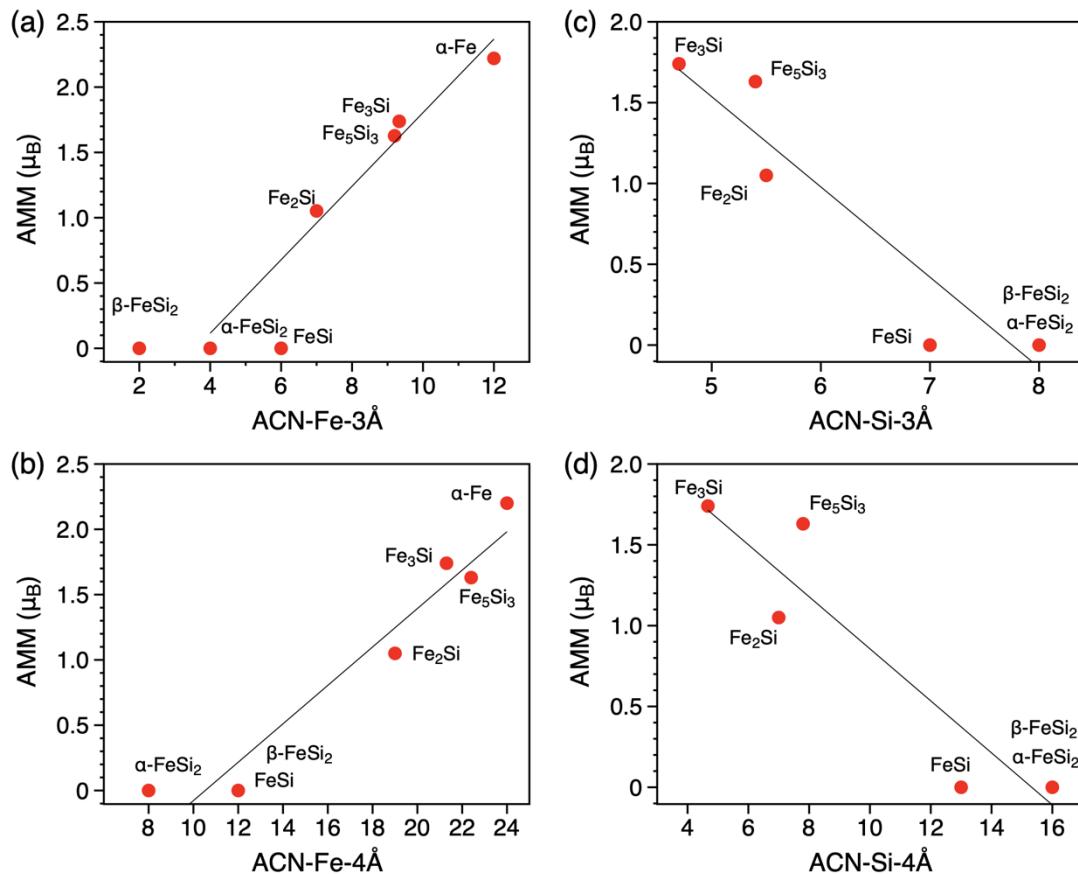


Figure S10 (a), (b) trend of average magnetic moment (AMM) of Fe with average number of coordinating Fe atoms (ACN-Fe) with different cutoff distance; (c), (d) trend of average magnetic moment (AMM) of Fe with average number of coordinating Si atoms (ACN-Si) with different cutoff distance.

The cutoff distance of 3 Å is relatively small and only includes the first coordination sphere. Indeed, we also tested the effect of the second coordination sphere of Fe on the AMM-ACN correlation by using a larger cutoff distance of 4 Å. It turns out that for both AMM-(ACN-Fe) and AMM-(ACN-Si), the inclusion of the next-nearest neighbors slightly changes the positions of the data points, but doesn't alter too much of the general picture for the correlation (Figure S10). Therefore, the influence of the second coordination sphere of Fe atoms on the AMM-ACN correlation is secondary and can be neglected. In the main text, we consistently use a cutoff distance of 3 Å to define the coordination spheres.

Reference

1. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15-50.
2. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy

- Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
3. Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I., Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274-4298.
 4. Perdew, J. P.; Yue, W., Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800-8802.
 5. Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
 6. Liang, Y. F.; Shang, S. L.; Wang, J.; Wang, Y.; Ye, F.; Lin, J. P.; Chen, G. L.; Liu, Z. K., First-Principles Calculations of Phonon and Thermodynamic Properties of Fe-Si Compounds. *Intermetallics* **2011**, *19*, 1374-1384.
 7. Moroni, E. G.; Wolf, W.; Hafner, J.; Podloucky, R., Cohesive, Structural, and Electronic Properties of Fe-Si Compounds. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12860-12871.
 8. Reuter, K.; Scheffler, M., Composition, Structure, and Stability of RuO₂ (110) as a Function of Oxygen Pressure. *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 035406.
 9. Reuter, K.; Scheffler, M., Composition and Structure of the RuO₂ (110) Surface in an O₂ and CO Environment: Implications for the Catalytic Formation of CO₂. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045407.
 10. White, R. T.; Espino-Rios, R. L.; Rogers, D. S.; Ring, M. A.; O'Neal, H. E., Mechanism of the Silane Decomposition. I. Silane Loss Kinetics and Rate Inhibition by Hydrogen. II. Modeling of the Silane Decomposition (All Stages of Reaction). *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 1029-1065.
 11. NIST-JANAF Thermochemical Tables Home Page. <https://janaf.nist.gov/> (accessed Mar 18, 2019).