

Адсорбция атомов II и VI групп на политипах карбида кремния

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 октября 2020 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2020 г.

Принята к публикации 14 декабря 2020 г.

В рамках модели Халдейна–Андерсона получены оценки перехода заряда и энергии адсорбции атомов щелочноземельных металлов и атомов подгруппы кислорода на C- и Si-гранях 3C- и 4H-политипов SiC. Выявлены вклады зонных и локальных состояний в переход заряда между адатомами и подложками, металлической и ионной составляющих энергии адсорбции.

Ключевые слова: адатом, подложка, переход заряда, энергия адсорбции.

DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50733.9548

1. Введение и модель адсорбции

Карбид кремния, характеризуемый большим количеством политипов с существенно различающимися ширинами запрещенных зон и высокой стойкостью к агрессивным средам, по-прежнему привлекает пристальное внимание исследователей [1].

Настоящей публикацией мы продолжаем систематические исследования адсорбционной способности SiC, начатое в работе [2], где мы рассмотрели адсорбцию атомов I и VII групп на C- и Si-гранях 3C-, 6H- и 4H-политипах карбида кремния, причем основное внимание уделялось оценкам перехода заряда и энергии адсорбции. При этом использовался модельный подход к проблеме адсорбции, изложенный в [3,4]. В настоящей работе мы рассмотрим адсорбцию на 3C-SiC и 4H-SiC атомов главной подгруппы (или подгруппы бериллия) II группы и подгруппы кислорода VI группы, следуя схеме работы [2], где можно найти подробное обоснование всех математических выкладок.

В рамках модельного подхода [2] плотность состояний $\rho_a(\omega)$ на адатоме может быть представлена в виде контура Лорентца вида

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (1)$$

где ω — энергетическая переменная, ε_a — энергия уровня адсорбируемого атома, $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega)$ — функция уширения квазиуровня ($\rho_{\text{sub}}(\omega)$ — плотность состояний подложки, V — матричный элемент взаимодействия адатом–подложка) и $\Lambda(\omega)$ — функция сдвига квазиуровня (гильбертова трансформанта функции $\Gamma(\omega)$). Для описания плотности состояний карбида кремния воспользуемся моделью Халдейна–Андерсона [2–4]: $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_s$ для $|\omega - E_0| \geq E_g/2$ и $\rho_{\text{sub}}(\omega) = 0$ при $|\omega - E_0| < E_g/2$, где $E_0 = \chi + E_g/2$ — энергия центра запрещенной зоны относительно вакуума, E_g и χ —

ширина запрещенной зоны и электронное сродство политипа карбида кремния. Полагая $E_0 = 0$, получим

$$\Lambda(\omega) = (\Gamma/\pi) \ln |(\omega - E_g/2)/(\omega + E_g/2)|,$$

где $\Gamma \equiv \pi V^2 \rho_s = \text{const}$. Для 3C-, 6H- и 4H-политипов карбида кремния соответственно имеем $E_g = 2.40, 3.00$ и 3.23 эВ, $\chi = 4.00, 3.45$ и 3.17 эВ [5]. Здесь мы ограничимся случаями C- и Si-граней 3C- и 4H-SiC, так как именно эти подложки обладают максимально различающимися значениями E_g и χ .

2. Расчеты

2.1. Оценки параметров модели

Перейдем к оценкам параметров модели и начнем с адатомов II группы. Энергия уровня адатома $\varepsilon_a^0 = -I + e^2/4d$ относительно вакуума и $\varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + (\chi + E_g/2)$ относительно центра запрещенной зоны политипа SiC, где I — энергия ионизации [6], d — длина адсорбционной связи, e — элементарный заряд. Полагаем $d(\text{M} - \text{C}, \text{Si}) = r_a(\text{C}, \text{Si}) + r_a(\text{M})$, где $r_a(\text{C}, \text{Si})$ — атомные радиусы углерода или кремния, $r_a(\text{M})$ — атомный радиус щелочноземельного атома [6]. В работе [2] для адсорбции атома лития на C-границе мы положили $\Gamma(\text{Li}) = 1$ эВ. Значения Γ_a для рассматриваемых в настоящей работе адатомов будем определять исходя из того, что $\Gamma \propto d^{-4}$ [1]. Тогда $\Gamma(\text{M} - \text{C}, \text{Si}) = \gamma_{\text{C}, \text{Si}} \Gamma(\text{Li} - \text{C}, \text{Si})$ и $\gamma_{\text{C}, \text{Si}} = [d(\text{Li} - \text{C})/d(\text{M} - \text{C}, \text{Si})]^4$. Значения d , $\Gamma(\text{M} - \text{C}, \text{Si})$ и ε_a представлены в табл. 1.

Обратимся теперь к оценкам параметров для адатомов VI группы. Энергия уровня адатома равна $\varepsilon_a^0 = -A - e^2/4d$ относительно вакуума и $\varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + (\chi + E_g/2)$ относительно центра запрещенной зоны политипа SiC, где A — сродство атома к электрону [6]. Полагаем $d(\text{X} - \text{C}, \text{Si}) = r_a(\text{C}, \text{Si}) + r_a(\text{X})$ где

Таблица 1. Параметры адатомов II группы (длины связей — в Å, энергетические величины — в эВ)

M	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
d_{M-C}	1.90	2.37	2.74	2.92	3.01
d_{M-Si}	2.31	2.78	3.15	3.33	3.42
$\Gamma(M-C)$	2.30	0.95	0.53	0.41	0.365
$\Gamma(M-Si)$	1.02	0.49	0.295	0.24	0.21
3C-SiC					
$\epsilon_a(M-C)$	-2.23	-0.92	0.40	0.74	1.19
$\epsilon(M-Si)$	-2.56	-1.15	0.23	0.69	1.04
4H-SiC					
$\epsilon_a(M-C)$	-2.65	-1.34	-0.02	0.33	0.78
$\epsilon(M-Si)$	-2.98	-1.57	-0.19	0.28	0.65
3C-SiC					
$\omega_l(M-C)$	-0.88	-0.60	0.30	0.60	0.95
$\omega_l(M-Si)$	-1.17	-0.87	0.20	0.61	0.91
4H-SiC					
$\omega_l(M-C)$	-1.22	-0.94	-0.01	0.28	0.67
$\omega_l(M-Si)$	-1.57	-1.25	-0.17	0.25	0.56

Таблица 2. Параметры адатомов VI группы (длины связей — в Å, энергетические величины — в эВ)

TX	O	S	Se	Te
d_{X-C}	1.51	1.81	2.37	2.47
d_{X-Si}	1.92	2.22	2.78	2.88
$\Gamma(X-C)$	5.77	2.79	0.95	0.81
$\Gamma(X-Si)$	2.14	1.20	0.49	0.42
3C-SiC				
$\epsilon_a(X-C)$	1.36	1.13	1.66	1.77
$\epsilon_a(X-Si)$	1.85	1.50	1.89	1.98
4H-SiC				
$\epsilon_a(X-C)$	0.95	0.72	1.25	1.34
$\epsilon_a(X-Si)$	1.44	1.09	1.48	1.57
3C-SiC				
$\omega_l(X-C)$	0.33	0.44	0.97	1.05
$\omega_l(X-Si)$	0.75	0.83	1.18	1.19
4H-SiC				
$\omega_l(X-C)$	0.29	0.53	0.88	0.97
$\omega_l(X-Si)$	0.75	0.72	1.18	1.28

X = O, S, Se, Te (величины $r_a(X)$ брались из [6]). Далее, как показано в [2], $\Gamma(X-C, Si) = \gamma' \gamma \Gamma(Li-C, Si)$, где $\gamma' = 0.97$. Значения d , $\Gamma(X-C, Si)$ и ϵ_a представлены в табл. 2.

2.2. Переход заряда

Рассмотрим переход заряда между адатомом и подложкой при нулевой температуре, для чего рассчитаем

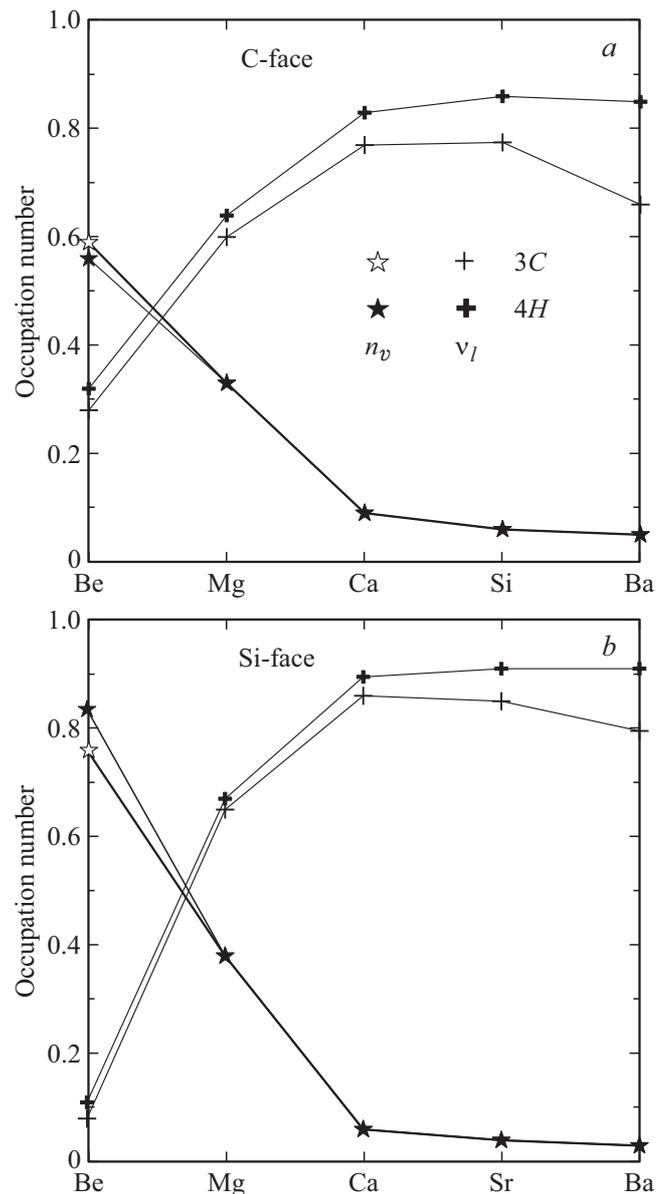


Рис. 1. Адатомы II группы: числа заполнения зонных n_v (звездочки) и локальных v_l (крестики) состояний на C- и Si-гранях (соответственно *a* и *b*) политипов 3C (светлые символы) и 4H (темные символы).

числа заполнения $n = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_a(\omega) d\omega$, где E_F — уровень Ферми. Положим $n = n_v + n_l$, где n_v и n_l представляют соответственно вклады валентной зоны и локального уровня, находящегося в запрещенной зоне. Согласно [7], вклад валентной зоны

$$n_v = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccotg} \frac{\epsilon_a + R}{\Gamma}, \quad R = \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \frac{4\Gamma}{\pi E_g}}. \quad (2)$$

Положение локального уровня ω_l определяется из решения уравнения

$$\omega - \epsilon_a - \Lambda(\omega) = 0 \quad (3)$$

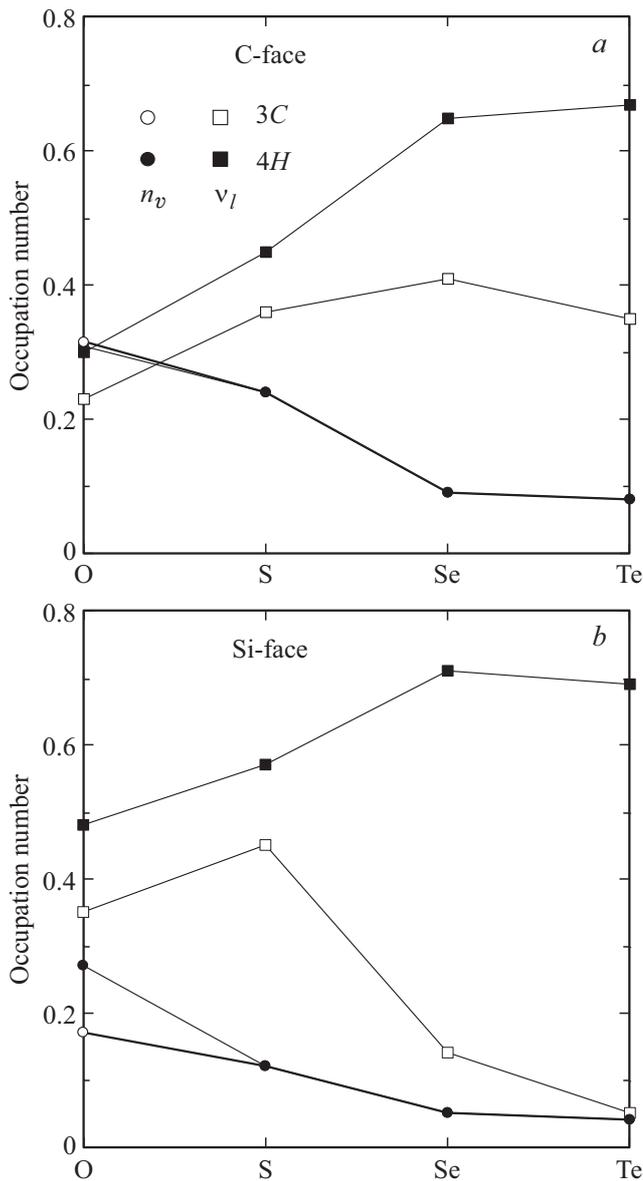


Рис. 2. Адаомы VI группы: числа заполнения зонных n_v (кружки) и локальных v_l (квадраты) состояний на C- и Si-гранях (соответственно *a* и *b*) поли типов 3C (светлые символы) и 4H (темные символы).

в области $|\omega| \leq E_g/2$ [2,3]. Число заполнения локального состояния равно

$$n_l = v_l \Theta(E_F - \omega_l), \quad v_l = \left(1 + \frac{\Gamma}{\pi} \frac{E_g}{(E_g/2)^2 - \omega_l^2}\right)^{-1}, \quad (4)$$

где $\Theta(E_F - \omega_l)$ — функция Хэвисайда. Значения ε_a и ω_l для адатомов II и IV групп представлены в табл. 3 и 4, а значения n_v и v_l — на рис. 1 и 2.

Заряд адатома $Z = 1 - n$ при адсорбции щелочноземельных металлов и $Z = -n$ при адсорбции атомов подгруппы кислорода. Отметим, что величина Z равна переходу заряда между адатомом и подложкой. В слу-

чае адсорбции атомов II группы электрон переходит с адатома на подложку (адатомы являются донорами), для адсорбции атомов VI картина обратная (адатомы являются акцепторами). При определении величины Z большое значение имеет тип проводимости подложки. Если уровень Ферми расположен вблизи дна зоны проводимости (n -тип) и все локальные уровни заполнены ($\omega_l < E_F$), то получаем минимальный заряд $Z^<$ для адатомов II группы и максимальный (по модулю) заряд для адатомов VI группы. Если же уровень Ферми лежит вблизи потолка валентной зоны (p -тип) и $\omega_l > E_F$, то заряд $Z^>$ щелочноземельных металлов максимален, а заряд адатомов кислородной подгруппы минимален (по модулю). Значения зарядов $Z^<$ и $Z^>$ приведены в табл. 3 и 4.

2.3. Энергия адсорбции

Перейдем к оценкам энергии адсорбции E_{ads} , которую можно представить в виде суммы металлической E_{met} и ионной E_{ion} составляющих. Металлическую со-

Таблица 3. Переход заряда $Z^{<(>)}$ и энергии $E_{ion}^{<(>)}$, $E_{ads}^{<(>)}$ (в эВ) для атомов II группы, адсорбированных на C- и Si-гранях поли типов 3C- и 4H-SiC

M/3C-SiC	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
C-грань					
$Z^<$	0.13	0.07	0.14	0.16	0.29
$Z^>$	0.41	0.67	0.91	0.94	0.95
$-E_{ion}^{<}$	0.03	0.01	0.03	0.03	0.10
$-E_{ion}^{>}$	0.32	0.68	1.09	1.09	1.08
$-E_{ads}^{<}$	1.00	0.38	0.28	0.21	0.29
$-E_{ads}^{>}$	0.84	1.05	1.34	1.30	1.27
Si-грань					
$Z^<$	0.16	0	0.08	0.11	0.17
$Z^>$	0.24	0.62	0.94	0.96	0.97
$-E_{ion}^{<}$	0.04	0	0.01	0.01	0.03
$-E_{ion}^{>}$	0.09	0.50	1.01	1.00	0.99
$-E_{ads}^{<}$	0.58	0.23	0.24	0.21	0.22
$-E_{ads}^{>}$	1.12	0.73	1.24	1.20	1.18
M/4H-SiC	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
C-грань					
$Z^<$	0.12	0.03	0.08	0.08	0.10
$Z^>$	0.44	0.67	0.91	0.94	0.95
$-E_{ion}^{<}$	0.03	0	0.01	0.01	0.01
$-E_{ion}^{>}$	0.37	0.68	1.09	1.09	1.08
$-E_{ads}^{<}$	0.71	0.37	0.26	0.22	0.20
$-E_{ads}^{>}$	1.05	1.05	1.34	1.30	1.27
Si-грань					
$Z^<$	0.05	0	0.04	0.05	0.06
$Z^>$	0.68	0.62	0.91	0.96	0.97
$-E_{ion}^{<}$	0.04	0	0	0	0
$-E_{ion}^{>}$	0.73	0.50	0.95	1.00	0.99
$-E_{ads}^{<}$	0.58	0.33	0.23	0.20	0.21
$-E_{ads}^{>}$	1.27	0.83	1.18	1.20	1.18

Таблица 4. То же, что в табл. 3, но для атомов VI группы

X/3C-SiC	O	S	Se	Te
C-грань				
$Z^<$	0.55	0.60	0.50	0.43
$Z^>$	0.32	0.24	0.09	0.08
$-E_{ion}^<$	0.72	0.72	0.38	0.27
$-E_{ion}^>$	0.23	0.11	0.01	0.09
$-E_{ads}^<$	1.99	1.50	0.75	0.60
$-E_{ads}^>$	1.50	0.89	0.38	0.42
Si-грань				
$Z^<$	0.52	0.57	0.19	0.09
$Z^>$	0.17	0.12	0.05	0.04
$-E_{ion}^<$	0.51	0.65	0.05	0.01
$-E_{ion}^>$	0.05	0.03	0.04	0.02
$-E_{ads}^<$	1.78	1.43	0.42	0.34
$-E_{ads}^>$	1.32	0.81	0.41	0.35
X/4H-SiC	O	S	Se	Te
C-грань				
$Z^<$	0.61	0.69	0.74	0.75
$Z^>$	0.31	0.24	0.09	0.08
$-E_{ion}^<$	0.89	0.95	0.83	0.82
$-E_{ion}^>$	0.23	0.11	0.01	0.01
$-E_{ads}^<$	2.16	1.73	1.18	1.12
$-E_{ads}^>$	1.50	0.89	0.38	0.34
Si-грань				
$Z^<$	0.75	0.69	0.76	0.73
$Z^>$	0.27	0.12	0.05	0.04
$-E_{ion}^<$	1.05	0.77	0.75	0.67
$-E_{ion}^>$	0.14	0.02	0	0
$-E_{ads}^<$	1.93	1.55	1.08	0.88
$-E_{ads}^>$	1.02	0.80	0.33	0.21

ставляющую энергии адсорбции E_{met} оцениваем исходя из соотношения неопределенностей $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$, где \hbar — приведенная постоянная Планка. Полагая, что в изолированном атоме $\Delta x \sim r_a$, а в адсорбированном состоянии $\Delta x \sim d$, получим выигрыш в кинетической энергии $\Delta E_{kin} \sim (\hbar^2/2md^2)[1 - (r_a/d)^2]$, где m — масса свободного электрона. Это понижение в кинетической энергии, связанное с делокализацией электрона при адсорбции, принимаем за оценку металлической составляющей энергии адсорбции:

$$E_{met} = -\frac{\hbar^2}{2md^2} \left(1 - \frac{r_a^2}{d^2}\right). \quad (5)$$

Значения E_{met} для адатомов II и VI групп представлены на рис. 3.

Ионный вклад в энергию адсорбции может быть оценен исходя из электростатической формулы

$$E_{ion} = -\frac{(Ze)^2}{4d}. \quad (6)$$

Значения энергии адсорбции $E_{ads}^{<(>)} = E_{met} + E_{ion}^{<(>)}$ представлены в табл. 3 и 4.

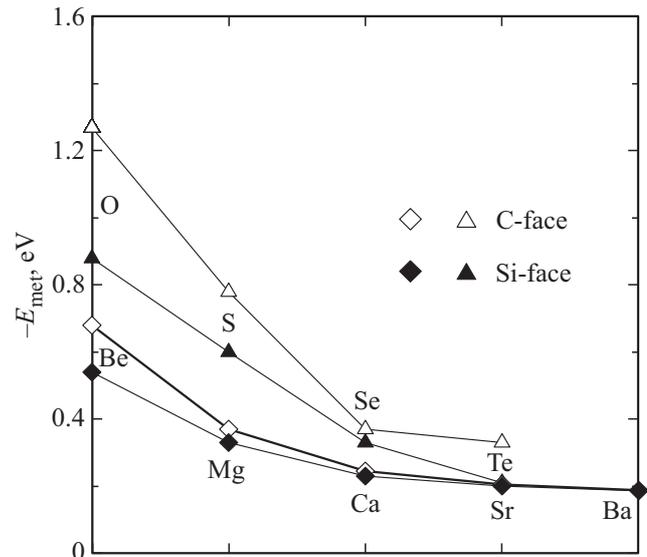


Рис. 3. Металлическая составляющая E_{met} энергии адсорбции (в эВ). Светлые (темные) символы относятся к адсорбции атомов II (ромбы) и VI (треугольники) групп на C (Si)-грани политипов SiC.

3. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим, что в рядах $Be \rightarrow Ba$ и $O \rightarrow Te$ (за исключением S) имеет место рост значений ϵ_a (см. табл. 1 и 2). В случае щелочноземельных металлов эта тенденция объясняется уменьшением потенциала ионизации I при переходе от бериллия к барию [6]. Рост ϵ_a в ряду подгруппы кислорода связан с увеличением электронного сродства A и убылью кулоновского сдвига $e^2/4d$. Тот же характер изменений имеет место для ω_l (см. табл. 1 и 2), так как $\omega_l \propto \epsilon_a$ [2].

Изменения чисел заполнения носят более сложный характер. Из выражения (2) следует, что n_v уменьшается с ростом ϵ_a . Это приводит к монотонному уменьшению значений n_v в рядах $Be \rightarrow Ba$ и $O \rightarrow Te$ (рис. 1). С другой стороны, из выражения (4) вытекает, что зависимость $n_l(\omega_l)$ является немонотонной: n_l достигает максимума при $\omega_l = 0$ и стремятся к нулю при $\omega_l \rightarrow \pm E_g/2$. Поэтому немонотонным является изменение n_l в рядах $Be \rightarrow Ba$ и $O \rightarrow Te$ (рис. 1).

Перейдем к зарядам адатомов. Из табл. 3 следует, что у адатомов II группы заряды положительны. В случае атомов, адсорбированных на C-грани 3C-политипа, заряды $Z^{<(>)}$ возрастают в ряду $Be \rightarrow Ba$ (исключением является заряд магния $Z^< \ll 1$). То же относится к зарядам $Z^>$ при адсорбции на Si-грани. В случае 4H-политипа монотонно возрастают только заряды $Z^>$ (исключением является заряд магния для случая адсорбции на Si-грани). Во всех случаях имеем $Z^> > Z^<$.

Из табл. 4 следует, что у адатомов VI группы заряды отрицательны. В случае адсорбции на C-грани 3C-политипа значения $|Z^{<(>)}|$ убывают в ряду $O \rightarrow Te$ (исключением являются адатомы серы). Та же зави-

симость характерна для $|Z^>|$ при адсорбции на С- и Si-гранях 4H-политипа. Во всех случаях имеем $|Z^<| > |Z^>|$.

Обратимся теперь к оценкам энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{<(>)}$. Рис. 3 демонстрирует спад значений металлического вклада $|E_{\text{met}}|$ в рядах $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ и $\text{O} \rightarrow \text{Te}$. Эта тенденция связана с изменением длин адсорбционных связей d , которые растут при переходе от первого элемента ряда к последнему (см. табл. 1 и 2). Для адатомов VI группы величины $|E_{\text{met}}|$ выше, чем для адатомов II группы. То же неравенство имеет место для адсорбции на С- и Si-гранях. Переходя к ионным составляющим энергии адсорбции, следует подчеркнуть, что для адатомов II группы значения $|E_{\text{ion}}^{<}|$ не превосходят 0.1 эВ, так что $|E_{\text{ion}}^{>}| \gg |E_{\text{ion}}^{<}|$. Для адатомов VI группы имеем $|E_{\text{ion}}^{>}| < |E_{\text{ion}}^{<}|$. Значения $|E_{\text{ion}}^{<(>)}|$ в ряду $\text{O} \rightarrow \text{Te}$ убывают (исключения составляют $|E_{\text{ion}}^{<}|$ для атома серы и $|E_{\text{ion}}^{>}|$ для атома селена).

Результаты оценок суммарной энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{<(>)}$ приведены в табл. 3 и 4. Сравнение с результатами работы [2] показывает, что характер изменения энергии адсорбции в рядах $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$, $\text{O} \rightarrow \text{Te}$ и $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$, $\text{F} \rightarrow \text{I}$ одинаков. В целом значения $|E_{\text{ads}}^{<(>)}|$ для адатомов II и VI групп несколько ниже, чем для адатомов I и VII групп. К сожалению, полученные нами здесь оценки сравнить практически не с чем. Действительно, мы отыскали только работу [8], где из первых принципов рассчитывалась энергия связи $E_b = -E_{\text{ads}}$ атомарного кислорода с Si-гранью кубического SiC и было получено значение $E_b \approx 3$ эВ, что в 1.5–2 раза превышает нашу оценку.

4. Заключение

Итак, для оценок адсорбционных характеристик политипов карбида кремния мы применяем одну и ту же модель к адатомам I, II, VI и VII групп. При этом игнорируются различия между атомами I (VII) группы, с одной стороны, и атомами II (VI) группы — с другой, состоящие в том, что в первом случае внешняя электронная оболочка атома содержит один s -электрон (одну p -дырку), тогда как во втором случае имеются два s -электрона (две p -дырки). Допустимость применения одночастичного подхода к описанию адсорбции атомов с валентными электронами, находящимися в состояниях s^2 и p^4 , продемонстрирована в работах [9,10]. Таким образом, в задаче об адсорбции мы рассматриваем лишь один электрон, участвующий в переходе между адатомом и подложкой, игнорируя электроны внутренних оболочек.

Вновь подчеркнем, что предлагаемый подход предназначен для выявления тенденций изменения перехода заряда и энергии адсорбции при переходе от адатома к адатому. Воспользовавшись полученными здесь и в [2] результатами, легко оценить также изменения работы

выхода [3,4] и поверхностной проводимости [11] адсорбционной системы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Лебедев, П.А. Иванов, М.Е. Левинштейн, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Н. Анисимов, П.Г. Баранов. УФН, **189**, 803 (2019).
- [2] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТП, **54**, 1197 (2020).
- [3] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов (СПб., изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013). twirpx.com/file/1596114/
- [4] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем (СПб., Лань, 2014).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТП, **53**, 706 (2019).
- [6] Физические величины. Справочник, под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [7] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ, **49**, 1508 (2007).
- [8] R. Rurali, E. Wachowich, P. Ordeon, P. Godingnon, J. Rebollo, P. Hildegaard. Mater. Sci. Forum, **457–460**, 1293 (2004).
- [9] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. Письма ЖТФ, **29** (12), 33 (2003).
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **47**, 1711 (2005).
- [11] Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. Письма ЖТФ, **33** (18), 47 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

Adsorption of II and VI groups atoms on the silicon carbide polytypes

S.Yu. Davydov¹, O.V. Posrednik²

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg State Electrotechnical University (ETU),
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract Within the scope of the Haldane-Anderson model the estimates of charge transfer and adsorption energy for alkali metals and halogens atoms on the C- and Si-faces of 3C-, 6H- and 4H-SiC polytypes are obtained. Band and local states contributions to the formation of adatom's charge and ionic and metallic parts of the adsorption energy are clarified.