

Примесь замещения в однослойном графене: модели Костера–Слэтера и Андерсона

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sergei_davydov@mail.ru

(Получена 17 ноября 2015 г. Принята к печати 8 декабря 2015 г.)

Для рассмотрения примесей замещения в свободном однослойном графене использованы модели Костера–Слэтера и Андерсона. Плотность состояний графена также описывается модельным образом (М-модель). Для примесей азота и бора определены числа заполнения и значения параметра η , равного доле делокализованных электронов примеси. При этом экспериментальные данные использовались как для определения параметров моделей, так и для сопоставления с результатами теоретических оценок. Обсуждаются общие черты и различия моделей Костера–Слэтера и Андерсона. Так, например, показано, что зонные вклады в числа заполнения атома азота в обеих моделях сравнимы, тогда как локальные вклады сильно различаются: если в модели Костера–Слэтера они являются определяющими, то в модели Андерсона пренебрежимо малы. В модели Костера–Слэтера рассмотрена асимптотика волновых функций дефекта, а в модели Андерсона — электронные состояния примесных димеров.

1. Введение

Уникальные свойства графена [1–3] представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Для использования графена в приборных структурах необходимо иметь возможность управлять его свойствами, нарушая присущую бездефектному свободному графену электронно-дырочную симметрию и создавая тем самым преимущественную электронную или дырочную проводимость. Осуществить подобную функционализацию свободного графена можно за счет адсорбции или легирования (допирования). Тогда как первый способ обратим (при достаточно высоких температурах адсорбированные частицы слетают), второй позволяет получить стабильную структуру. В настоящей работе мы рассмотрим в качестве примесей замещения атомы азота и бора.

В физике полупроводников принято считать, что концентрация примесных электронов N_e или дырок N_h равна концентрации соответствующей донорной или акцепторной примеси, например, азота N_N или бора N_B .¹ В металлах и полуметаллах примесные уровни перекрываются со сплошным спектром и являются квазилокализованными, или резонансными. То же имеет место и в графене. В таких случаях для характеристики состояния примеси удобно ввести отношение $\eta_{e(h)} = N_{e(h)}/N_{N(B)}$, которое определяет долю делокализованных электронов (дырок), ушедших в зону проводимости (валентную зону) графена. Величина $(1 - \eta_{e(h)})$ отвечает доле электронов (дырок), остающихся локализованными на доноре (акцепторе). В работах [4–8] с помощью разнооб-

разных экспериментальных (в основном спектроскопических) методик, дополненных численными расчетами, изучались свойства квазисвободного (quasi-free-standing) графена, допированного азотом, и оценивались значения η_e . Так, по данным работы [4], $\eta_e \approx 0.42$ для относительных концентраций азота $c_N \approx N_N/N_C$ от 0.23 до 0.35% (N_C — концентрация атомов углерода в графене). Приведенные там же численные расчеты дают значения $\eta_e \approx 0.6$ для N_N от 0.6 до 5.6%. Наведенное азотной примесью резонансное состояние расположено на 0.3 эВ выше уровня Ферми, тогда как точка Дирака лежит ниже фермиевского уровня на 0.33 эВ. В последующей работе [7] для $c_N \approx 0.4\%$ получено значение $\eta_e \approx 0.5$. Практически такие же результаты для η_e приведены в работе [5]. В [8], где концентрация c_N изменялась от 0.08 до 1.1%, получены значения $\eta_e \approx 0.15$ для $c_N \approx 0.15\%$ и $\eta_e \approx 0.5$ для более высоких концентраций; при этом обнаружен связанный с дефектом донорный уровень, лежащий выше точки Дирака приблизительно на 0.5 эВ. Следует отметить, что в [6] для $c_N \approx 0.6\%$ приводится значение $\eta_e \sim 1$. Во всех этих работах точка Дирака находилась ниже уровня Ферми: на 0.3 эВ в [5,6], на 0.45 эВ в [7]. Щель в спектре (~ 0.2 эВ) была обнаружена только в работе [5]. Отметим, что в литературе имеются данные о том, что атомы азота образуют комплексы (кластеры) [9,10].

В настоящей работе, используя экспериментальные данные о положениях донорного и фермиевского уровней относительно точки Дирака, мы рассчитаем значения η_e для примеси азота и оценим величину η_h для примеси бора. Для этого воспользуемся двумя простыми и наиболее распространенными моделями примеси: моделью Костера–Слэтера [11–16] и моделью Андерсона [16–20]. При этом мы будем полностью игнорировать

¹ При этом речь идет о температурах, превосходящих энергию ионизации донорных или акцепторных уровней, лежащих в запрещенной зоне и являющихся поэтому локальными.

наличие подложки (металлической, как в работах [4,5,7], или полупроводниковой, как в [4,6,8]) и считать графен бесщелевым.

2. Модель Костера–Слэтера

2.1. Плотность состояний на дефекте

Пусть бездефектный графен описывается гамильтонианом H_0 и функцией Грина $G = (\omega - H_0)^{-1}$, где ω — энергетическая переменная. При наличии вносимого дефектом возмущения U гамильтониан равен $H = H_0 + U$, а соответствующая функция Грина есть $D = (\omega - H)^{-1}$. Воспользовавшись уравнением Дайсона $D = G + GUD$, получим $D = G(1 - UG)^{-1}$.

Предположим далее, что действие возмущения U_{nm} , где индексы n и m нумеруют узлы решетки графена, ограничивается одним нулевым узлом, так что $U_{nm} = U\delta_{n,0}\delta_{m,0}$, где δ_{i0} есть символ Кронекера. Легко показать, что функция Грина для дефекта равна $D_{00} = G_{00}(1 - UG_{00})^{-1}$. Полагая $g = \text{Re } g + i \text{Im } g$ и учитывая, что плотность состояний для дефекта $\rho_d(\omega) = \pi^{-1} \text{Im } D_{00}(\omega)$, получим

$$\rho_d(\omega) = \frac{\rho_g(\omega)}{[1 - U \text{Re } g(\omega)]^2 + [\pi U \rho_g(\omega)]^2}, \quad (1)$$

где $\rho_g(\omega) = \pi^{-1} \text{Im } g(\omega)$ есть локальная плотность состояний свободного однолистного графена, $g \equiv G_{00} = G_{nm}$, где n — любой узел идеальной решетки. В дальнейшем будем использовать простую модель $\rho_g(\omega)$ (М-модель), предложенную в работе [21]:

$$\rho_g(x) = \rho_m \begin{cases} 0, & |x| > 3, \\ |x|^{-1}, & 1 < |x| \leq 3, \\ |x|, & |x| \leq 1, \end{cases} \quad (2)$$

где $x = \omega/t$ — безразмерная энергия, t — интеграл перехода между ближайшими атомами углерода в графене, $\rho_m = a_m/t$, где $a_m = 2/(1 + 2 \ln 3)$. За нуль энергии принята энергия точки Дирака, т.е. энергия p -состояния атома углерода ϵ_C . Как известно (см., например, [16]), действительная часть $g(\omega)$ определяется дисперсионным соотношением

$$\text{Re } g(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } g(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (3)$$

где P — символ главного значения интеграла. Тогда, полагая $\text{Re } g(x) = \rho_m \lambda(x)$ и воспользовавшись результатами [21], получим

$$\lambda(x) = x \ln \left| \frac{x^2}{1 - x^2} \right| + \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1 - x^2}{1 - (x/3)^2} \right|. \quad (4)$$

Графики функций $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$ и $\lambda(x)$ приведены на рис. 1. Отметим, что принятая нами аппроксимация плотности состояний графена (2) дает функцию $\lambda(x)$, достаточно хорошо согласующуюся с точными расчетами теории сильной связи [22–24].

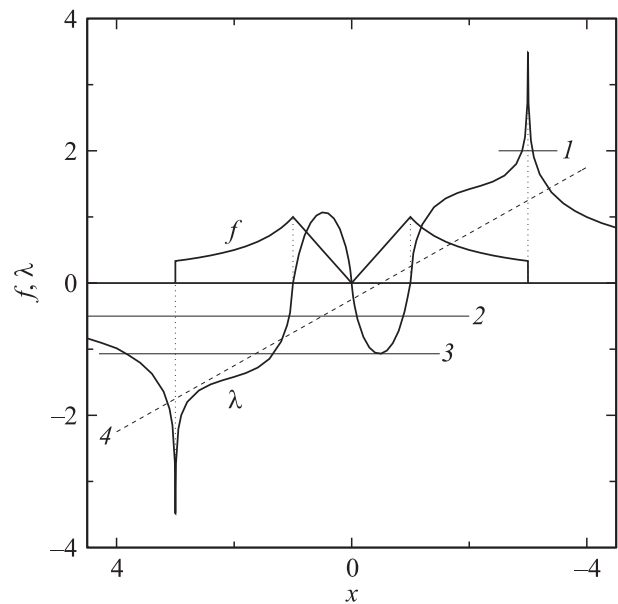


Рис. 1. Зависимости приведенной плотности состояний графена f и функции λ от безразмерной энергии x . Тонкими горизонтальными сплошными линиями 1–3 показаны значения $1/u$ (модель Костера–Слэтера), наклонная линия 4 отвечает функции $(x - e)/\gamma$ (модель Андерсона). Точки пересечения линий с функцией $\lambda(x)$ определяют дефектные уровни (резонансные, если перекрываются по энергии с областью сплошного спектра графена, и локальные, если расположены вне этой области).

Выражение (1) имеет максимум в окрестности значений \bar{x} , удовлетворяющих уравнению

$$\lambda(x) = u^{-1}, \quad (5)$$

где безразмерная энергия возмущения $u = \rho_m U$. Эти значения \bar{x} отвечают энергетическим уровням, вносимым дефектом. Графический способ решения представлен на рис. 1, где тонкие горизонтальные линии отвечают значениям u^{-1} (прямые 1–3). Точки пересечения этих линий с функцией $\lambda(x)$ определяют \bar{x} . Легко видеть, что решения \bar{x} , отвечающие возмущению u , меняют знак при смене знака возмущения, что обусловлено нечетностью функции $\lambda(x)$. Так как $u \propto U/t$, то в случае $|u| < 1$ будем говорить о режиме слабого возмущения, а при $|u| > 1$ — о режиме сильного возмущения. Отметим, что $u < 0$ отвечает притяжению электрона к ионизованному донору, $u > 0$ соответствует отталкиванию электрона от заряженного акцептора.

Из рис. 1 следует, что при достаточно слабом возмущении в системе появляются два уровня (резонансный \bar{x}_r и локальный \bar{x}_l), лежащие вблизи границы сплошного спектра идеального графена: при $u > 0$ это потолок зоны проводимости (случай 1 на рис. 1), при $u < 0$ — дно валентной зоны. В режиме сильного возмущения (случай 2 на рис. 1) в системе возникают три резонансных уровня и один локальный, который располагается под дном валентной зоны при $u < 0$ или

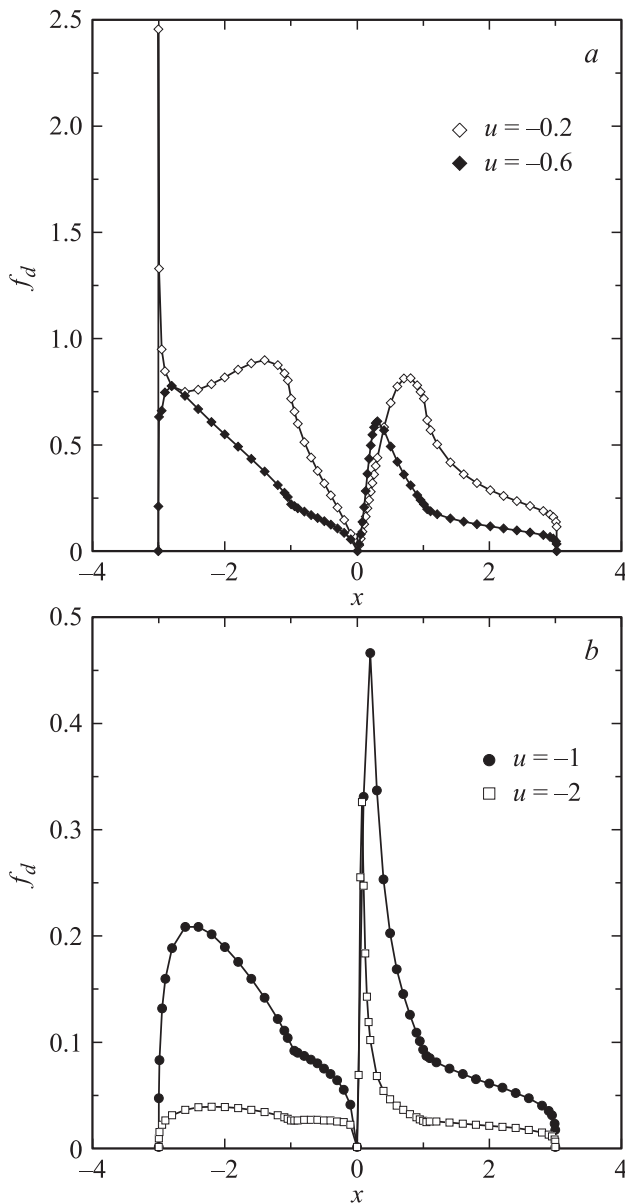


Рис. 2. Модель Костера–Слэтера: приведенная плотность состояний на дефекте $f_d(x)$ при различных параметрах возмущения u .

над потолком зоны проводимости при $u > 0$. Случай 3 на рис. 1 отвечает возмущению $|u| \sim 1$. Некоторые частные случаи, допускающие аналитическое решение уравнения (5), рассмотрены в *Приложении*, п. 1.

Выражение (1) может быть сведено к виду

$$f_d(x) = \frac{f(x)}{[1 - u\lambda(x)]^2 + [\pi u f(x)]^2}, \quad (6)$$

где $f_d(x) = \rho_d(x)/\rho_m$. Зависимости приведенной плотности состояний $f_d(x)$ от энергии возмущения u представлены на рис. 2. Так как $\lambda(x)$ — функция нечетная, графики, изображенные на рис. 1, инвариантны относительно одновременной замены x на $-x$ и u на $-u$.

На графиках $f_d(x)$ можно выделить два характерных участка. Во-первых, это низкоэнергетический максимум при $|\bar{x}_0| < 1$, причем $\bar{x}_{r0} > 0$ при $u < 0$ и $\bar{x}_{r0} < 0$ при $u > 0$. С ростом $|u|$ высота пика снижается (как и вся плотность состояний), а максимум смещается к $x = 0$. Природа этого максимума — нулевая плотность состояний однолистного графена в точке Дирака и характерная зависимость $\lambda(x)$ в интервале $|x| \leq 1$ (рис. 1). Во-вторых, это максимум функции $f_d(x)$ вблизи дна валентной зоны. С ростом $|u|$ этот максимум, снижаясь, смещается по направлению к точке Дирака. Природа его появления состоит в расхождении функции $\lambda(x)$ при $x \rightarrow \pm 3$. Некоторые особенности зависимости $f_d(x)$, допускающие аналитическое рассмотрение, обсуждаются в *Приложении*, п. 2.

2.2. Числа заполнения дефектного состояния

При нулевой температуре число заполнения дефектного состояния

$$n_d = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_d(\omega) d\omega, \quad (7)$$

где E_F — уровень Ферми системы. При $u = 0$ число n_d переходит в число заполнения атома свободного графена $n_C = 1$ при $E_F = 0$. Положим $n_d = n_b + n_l$, где n_b и n_l есть зонный и локальный вклады в суммарное число заполнения n_d [20]. Величина n_b определяется интегралом (7) с нижним пределом интегрирования, равным энергии дна валентной зоны ($-3t$). Вклад локального состояния n_l определяется интегрированием (7) в интервале $(-\infty, -3t)$, где $f(x) = 0$. Так как мы здесь рассматриваем модельную задачу, достаточно привести оценки значений n_b и n_l . Соответствующие результаты представлены в *Приложении*, п. 3. В случае донорной примеси ($u < 0$) для оценки значений n_b имеем следующие выражения:

$$n_b \approx n_{b0} + n_{bi},$$

$$n_{bi} \approx \frac{a_m}{\pi u^2 |d\lambda/dx|_{\bar{x}_i}} (\arctg(A_i/\xi_i) - \arctg(B_i/\xi_i)),$$

$$\xi_i = \frac{\pi f(\bar{x}_i)}{|d\lambda/dx|_{\bar{x}_i}}, \quad (8)$$

где $i = 0, 1$ нумерует корни \bar{x}_{r0} и \bar{x}_{r1} уравнения (5), отвечающие соответственно низкоэнергетическому максимуму и максимуму, лежащему вблизи дна валентной зоны, значения A_i и B_i даются выражениями (П.5) и (П.6) *Приложения*. Для локального вклада n_l в *Приложении*, п. 3 получено

$$n_l \approx \frac{a_m}{u^2 |d\lambda/dx|_{\bar{x}_i}}, \quad (9)$$

там же рассмотрены представляющие интерес частные случаи. На рис. 3 представлены зависимости числа

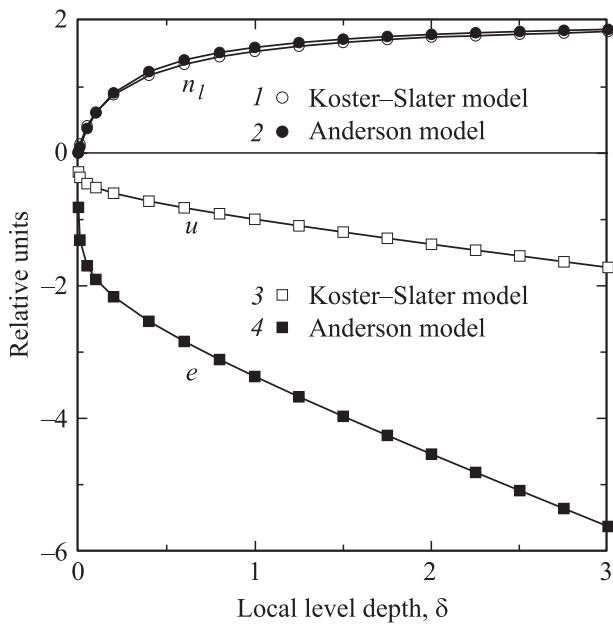


Рис. 3. Зависимости чисел заполнения локального состояния n_l в моделях Костера–Слэтера (1) и Андерсона (2), приведенных энергий возмущения u в модели Костера–Слэтера (3) и примесного уровня e в модели Андерсона (4), от глубины залегания локального уровня $\delta = -3 - \bar{x}_l$ относительно дна валентной зоны графена.

заполнения локального состояния n_l и энергии возмущения u от глубины залегания локального уровня $\delta = -3 - \bar{x}_l$ относительно дна валентной зоны.

Положив $t = 2.7$ эВ [1], оценим числа заполнения дефекта путем подгонки энергии возмущения u по положению низкоэнергетического пика. Так как виртуальное состояние расположено на 0.5 эВ выше точки Дирака [8], получим $\bar{x}_{r0} \approx 0.19$, откуда $\lambda(\bar{x}_{r0}) \approx -0.79$, $u \approx -1.27$ и $(d\lambda/dx)_{\bar{x}_{r0}} \approx -2.21$. Считая, что уровень Ферми находится выше точки Дирака на 0.3 эВ ($e_F \approx 0.11$) [8], согласно (П.5) найдем $n_{b0} \approx 0.02$. Значению $\lambda(\bar{x}_{r0}) \approx -0.79$ отвечает энергия $\bar{x}_{r1} \approx -0.16$, так что $n_{b1} \approx 0.24$. Для локального состояния находим $\bar{x}_l \approx -4.70$ и $n_l \approx 1.70$. Следовательно, $n_d \approx 1.96$ и $\eta_e = 0.04$. Столь заниженный (по сравнению с экспериментальными значениями $\eta_e \approx 0.15$ и 0.5) результат возникает из-за слишком глубокого локального уровня. Действительно, найденному нами значению $\bar{x}_l \approx -4.70$ соответствует энергия -12.7 эВ, тогда как, по данным [7], соответствующий пик расположен на ~ 9 эВ ниже уровня Ферми, что соответствует значению $\bar{x}_l \approx -3.44$, $\lambda(\bar{x}_l) \approx -1.33$, $u \approx -0.75$, $(d\lambda/dx)_{\bar{x}_l} \approx -0.92$. В этом случае, согласно (9), имеем $n_l \approx 1.21$. Далее, из уравнения $\lambda(\bar{x}_r) \approx -1.33$ получаем $\bar{x}_{r1} \approx -1.72$, $(d\lambda/dx)_{\bar{x}_{r1}} \approx 0.38$. Тогда, согласно (П.6), находим $n_{b1} \approx 0.57$ и $\eta_e \approx 0.22$. Этот результат хорошо согласуется с данными [8] по переходу заряда: $\eta_e \approx 0.15$ для $c_N \approx 0.08\%$. Однако для полученной при этом величине возмущения $|u| = 0.75 < u^* \approx 0.98$

низкоэнергетический максимум должен отсутствовать (см. Приложение, п. 1). Таким образом, имеется некоторое противоречие между экспериментальными данными и результатами, полученными в рамках модели Костера–Слэтера и использованной схемы определения параметров. Следует также обратить внимание, что в обеих использованных схемах определяющим вкладом в n_d является вклад локального состояния n_l .

Представляет интерес оценка отношения η_h для бора, являющегося акцептором по отношению к графену. Несмотря на сравнительную интенсивность соответствующих исследований (см. работы [25–27] и ссылки, приведенные в них), нам не удалось найти информацию, необходимую для оценок, аналогичных проделанным для азота. Расчет [28] показал, однако, что сдвиги уровня Ферми для двухпроцентной примеси бора и азота равны соответственно -0.65 и $+0.59$ эВ, т.е. приблизительно равны по величине и противоположны по знаку. Поэтому для грубой оценки η_h мы просто поменяем знак у использованных выше значений для азота, т.е. положим $e_F \approx -0.11$, $\bar{x}_{r0} \approx -0.19$, $u \approx 1.27$, $(d\lambda/dx)_{\bar{x}_{r0}} \approx -2.21$. Тогда с помощью формулы (П.7) получим $n_d = \eta_h \approx 0.10$.

2.3. Волновая функция дефекта

Волновая функция дефекта $|n, i\rangle$ на n -м узле решетки с радиус-вектором \mathbf{R}_n имеет вид

$$|n, i\rangle / |0, i\rangle = U G_{gn}(\omega_i),$$

$$G_{gn}(\omega_i) = \frac{1}{N_C} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n)}{\omega_i - v\varepsilon(\mathbf{q})}. \quad (10)$$

Здесь $|0, i\rangle$ — волновая функция дефекта в нулевом узле в состоянии с энергией уровня ω_i , v — индекс зоны, равный соответственно $+1$ для зоны проводимости (π^* -зоны) и -1 для валентной зоны (π -зоны); $\varepsilon(\mathbf{q}) = 3ta|\mathbf{q}|/2$ — закон дисперсии графена в низкоэнергетическом приближении, где расстояние между соседними атомами углерода $a = 1.42$ Å, \mathbf{q} — волновой вектор, отсчитываемый от точки Дирака $\mathbf{K} = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$ [1]. Полагая в первом приближении $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \approx \sin(kR_n)/(kR_n)$, имеем

$$|n, i\rangle = \frac{S}{(2\pi)^2} \frac{U}{R_n} \int_0^{q_B} \frac{\sin(qR_n)}{\omega_i - v(3ta/2)q} dq, \quad (11)$$

где q_B — вектор обрезания, вводимый вследствие использования низкоэнергетического приближения, $S = 3\sqrt{3}a^2/2$ — площадь элементарной ячейки графена. Из выражения (11) найдем:

$$|n, i\rangle \propto v \frac{U}{t} \frac{a}{R_n} I(\xi_{in}), \quad I(\xi_{in}) = \int_0^{y_n} \frac{\sin y dy}{\xi_{in} - y}, \quad (12)$$

где $y_n = q_B R_n$, $\xi_{in} = 2|\omega_i| R_n / 3ta$. Если рассматривать далекую асимптотику, т.е. считать $y_n \gg 1$, то, воспользовавшись [29], получим

$$I(\xi_{in}) = \text{ci}(\xi_{in}) \sin(\xi_{in}) - \cos(\xi_{in}) [\text{si}(\xi_{in}) + \pi], \quad (13)$$

где $\text{si}(\dots)$ и $\text{ci}(\dots)$ — интегральные синус и косинус соответственно. Пусть $\xi_{in} \gg 1$, т.е. $(R_n/a) \gg (t/|\omega_i|)$. С учетом того что в рассматриваемом пределе $\text{si}(\xi_{in}) \approx -\cos(\xi_{in})/\xi_{in}$, $\text{ci}(\xi_{in}) \approx \sin(\xi_{in})/\xi_{in}$ [30], найдем

$$|n, i\rangle \propto -v \frac{U}{t} \frac{a}{R_n} \cos\left(\frac{2|\omega_i| R_n}{3ta}\right). \quad (14)$$

Если же $\xi_{in} \ll 1$ ($R_n/a \ll (t/|\omega_i|)$), то $I(\xi_{in}) \approx \pi/2$ и $|n, i\rangle \propto -v(U/t)(a/R_n)$. Таким образом, волновые функции мелких уровней дефекта спадают с расстоянием осциллирующим образом как R_n^{-1} , причем частота пространственных осцилляций возрастает с увеличением $|\omega_i|$.

Рассмотрим теперь случай глубоких локальных уровней дефекта $|\omega_i| \gg t$. Тогда вместо (11) можем написать

$$|n, i\rangle \propto -\frac{U}{\omega_i} \left(\frac{a}{R_n}\right)^2 \cos(q_B R_n). \quad (15)$$

Таким образом, волновые функции глубоких локальных уровней дефекта спадают с расстоянием осциллирующим образом как R_n^{-2} , причем амплитуда волновой функции убывает с глубиной уровня как $|\omega_i|^{-1}$.

Следовательно, волновые функции дефектов спадают степенным образом, так что взаимовлияние примесей возможно уже при малых концентрациях.

3. Модель Андерсона

3.1. Изолированная примесь

В модели Андерсона (см., например, [20,21]) задаче об одиночной примеси соответствует гамильтониан H вида

$$H = \sum_k v \varepsilon_k c_k^+ c_k + \varepsilon_a a^+ a + N_C^{-1} \sum_k (V_{ka} c_k^+ a + h. c.). \quad (16)$$

Здесь ε_k — зонная энергия электрона графена, $v = \pm 1$ — зонный индекс, ε_a — энергия электрона примеси (за нуль энергии принята точка Дирака), V_{ka} — матричный элемент гибридизации состояний графена $|k\rangle$ и атома $|a\rangle$, $c_k^+(c_k)$ — операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|k\rangle$, $a^+(a)$ — аналогичные операторы для электрона в состоянии $|a\rangle$, $h. c.$ — эрмитово-сопряженные члены. При записи (16) внутриатомное кулоновское отталкивание электронов на примесном атоме не учитывалось и поэтому спиновые индексы опускались. Под V здесь понимается матричный элемент связи примеси с матрицей, равный $\sqrt{\langle |V_{ak}|^2 \rangle_k}$, где скобки $\langle \dots \rangle_k$ означают усреднение по зоне Бриллюэна.

Соответствующая гамильтониану (16) функция Грина есть

$$g_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega), \quad (17)$$

где уширение примесного уровня $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega)$, а его сдвиг $\Lambda(\omega) = \rho_m V^2 \lambda(\omega)$, $\rho_g(\omega)$ и $\lambda(\omega)$ даются выражениями (2) и (4). Локальная плотность состояний на атоме примеси $\rho_a(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} g_a(\omega)$ есть:

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (18)$$

где плотность состояний нормирована на 1 электрон на уровень. Отметим, что плотность состояний (18) инвариантна относительно одновременной замены ω на $-\omega$ и ε_a на $-\varepsilon_a$.

Перейдем к относительным единицам, положив $e = \varepsilon_a/t$, $\gamma = a_m(V/t)^2$, так что $\Gamma/t = \pi\gamma f(x)$ и $\Lambda/t = \gamma\lambda(x)$. Энергетические уровни примеси определяются уравнением

$$x - e - \gamma\lambda(x) = 0. \quad (19)$$

На рис. 1 (прямая 4, равная $(x - e)/\gamma$) представлен графический способ отыскания корней уравнения (19). Разнообразные частные случаи, допускающие аналитические решения, а также зависимости плотности состояний от параметров e и γ подробно обсуждаются в [20,21].

Числа заполнения примесного уровня $n_a = n_b + n_l$ имеют вид:

$$n_b = 2 \int_{-3}^{\varepsilon_f} f_a(x) dx, \quad (20)$$

$$n_l = 2 \left| 1 - \gamma \frac{d\lambda(x)}{dx} \right|_{\bar{x}_l}^{-1}, \quad (21)$$

где $f_a(x) = \rho_a(x)t$ и множитель 2 введен из-за учета спина. Так как изначально p -уровни атомов азота и бора содержат по одному электрону, то для доноров отношение $\eta_e = 1 - n_a$, а для акцепторов отношение $\eta_h = n_a - 1$. На рис. 3 представлены зависимости числа заполнения локального состояния n_l и энергии атомного уровня e от глубины залегания локального уровня $\delta = -3 - \bar{x}_l$, отсчитываемой от дна валентной зоны.

В работе [21] представлена аппроксимация, позволяющая аналитически вычислить интеграл (20). Соответствующие формулы, однако, достаточно громоздки. Поэтому для полуколичественных оценок, являющихся целью настоящей работы, мы прибегнем к тем же упрощениям, что и в разд. 2 настоящей статьи, заменив плотность состояний на примесном атоме контуром Лоренца:

$$f_a(x) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\xi(\tilde{x})}{(x - \tilde{x})^2 + \xi^2(\tilde{x})}, \quad (22)$$

где $\xi(\tilde{x}) = \pi\gamma f(\tilde{x})$ и \tilde{x} является решением уравнения (19). Как следует из анализа, проведенного в [21], низкоэнергетический пик имеет место при энергии $\tilde{x}_{r,0}$,

определяемой из уравнения $\tilde{x}_{r0} \approx e/(1 - 2\gamma \ln |\tilde{x}_{r0}|)$. Так как по предположению $|\tilde{x}_{r0}| < 1$, знак \tilde{x}_{r0} совпадает со знаком e .

Для оценки чисел заполнения воспользуемся той же схемой, что и в случае модели Костера–Слэтера. В соответствии с результатами [21] (см. рис. 3 в этой работе), зонный вклад в число заполнения в области $(0, e_F)$ можно оценить по приближенной формуле

$$n_{b0} \approx \frac{2}{\pi} \left(\operatorname{arctg} \frac{\tilde{x}_{r0}}{\xi(\tilde{x}_{r0})} - \operatorname{arctg} \frac{\tilde{x}_{r0} - e_F}{\xi(\tilde{x}_{r0})} \right), \quad (23)$$

а в интервале $(-3, 0)$ по формуле

$$n_{b1} \approx \frac{2}{\pi} \left(\operatorname{arctg} \frac{2}{\xi(1)} - \operatorname{arctg} \frac{1}{\xi(1)} \right). \quad (24)$$

Для определения параметров модели Андерсона поступим следующим образом. Пренебрегая релаксацией решетки графена в области примесного атома, положим $V = t$, так что $\gamma = a_m \cdot 2$. Рассмотрим примесь азота, полагая, как и выше, $\tilde{x}_{r0} \approx 0.19$. Учитывая, что $f(\tilde{x}_{r0}) = \tilde{x}_{r0}$ и $e_F = 0.11$, из (23) и (24) получим соответственно $n_{b0} \approx 0.17$ и $n_{b1} \approx 0.21$. Так как $\lambda(\tilde{x}_{r0}) \approx -0.79$, имеем $e = \tilde{x}_{r0} - a_m \lambda(\tilde{x}_{r0}) \approx 0.68$. Значение $\tilde{x}_l \sim -3$ находим из уравнения (19). При этом $|d\lambda/dx| \rightarrow \infty$ и $n_l \rightarrow 0$. Следовательно, $n_a \approx 0.38$ и $\eta_e \approx 0.62$, что практически совпадает с результатами расчетов [4] и одной из оценок модели Костера–Слэтера.

Мы также рассчитали число заполнения примеси по формулам работы [21] и получили $n_a \approx 0.40$, откуда $\eta_e \approx 0.60$ (см. Приложение, п. 4). Такой результат свидетельствует о правомочности оценок (23) и (24).

Оценки для примеси бора, аналогичные сделанным в разд. 2 ($e_F \approx -0.11$, $\tilde{x}_{r0} \approx -0.19$), дают $n_a \approx 1.06$ и $\eta_h \approx 0.06$, что достаточно удовлетворительно согласуется со значением $\eta_h \approx 0.10$ в модели Костера–Слэтера.

3.2. Примесные кластеры

В работах [9,10] рассматривались встроенные в графен дефектные комплексы, состоящие из 2 или 3 примесных атомов азота. В работе [9] учитывались дополнительно кластеры из 4 атомов N и вакансии (от одной до трех), возникающие на соседних с примесями узлах решетки графена. Здесь мы рассмотрим аналогичную задачу, опираясь на работу по малым кластерам, адсорбированным на графене [20,32,33], плотность состояний которого $\rho_g(\omega)$ описывается М-моделью (2).

² Строго говоря, здесь речь идет не только об игнорировании релаксации, но и о том, что параметр V не является, как энергия перехода t , обычным двухцентровым матричным элементом теории сильной связи, а описывает некоторое усредненное взаимодействие состояния примесного атома с электронным спектром графена (см. подробнее [20,31]).

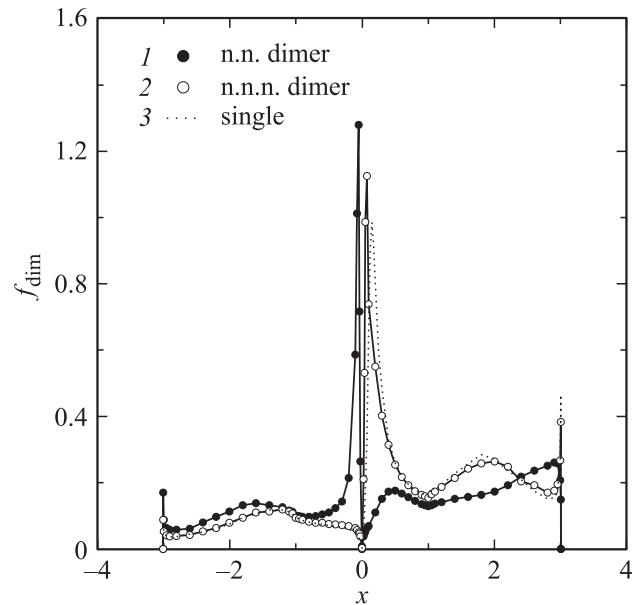


Рис. 4. Модель Андерсона: приведенные плотности состояний димеров, образованных примесями, занимающие ближайшие узлы решетки графена (н.н., 1) и узлы, являющиеся вторыми соседями (н.н.н., 2). Линия (3) изображает приведенную плотность состояний одиночной примеси f_a .

Функция Грина димера G_{dim} , образованного двумя атомами замещения, находящимися в узлах i и j решетки графена, равна

$$G_{\text{dim}}(\omega) = \frac{g_a(\omega)}{1 - t_{ij}^2 g_a^2(\omega)}, \quad (25)$$

где функция Грина изолированной примеси g_a дается выражением (17), t_{ij} — энергия перехода электрона между примесями. Плотность состояний димера ρ_{dim} , нормированная на один атом, есть

$$\rho_{\text{dim}}(\omega) = \frac{1}{2} (\rho_+(\omega) + \rho_-(\omega)),$$

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_a = \Lambda(\omega) \pm t_{ij})^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (26)$$

Таким образом, плотность состояний димера представляет собой суперпозицию двух плотностей состояний изолированных примесей (18), с атомными уровнями, сдвинутыми по энергии на $\pm t_{ij}$. Такое расщепление плотности состояний $\rho_a(\omega)$ является аналогом возникновения связывающих и антисвязывающих состояний в двухатомной молекуле.

Если атомы димера занимают ближайшие узлы решетки графена (н.н.-димер), то $t_{ij} = t = 2.7 \text{ эВ}$. Если примеси располагаются в узлах, являющихся вторыми соседями (н.н.н.-димер), то $t_{ij} = t' = t/3$.³ Приведенные плотности состояний $f_{\text{dim}} = \rho_{\text{dim}} t$ для этих двух случаев

³ Здесь мы считали, что $t \propto d^{-2}$, где d — расстояние между атомами димера [34,35], и учли, что для вторых соседей $d = a\sqrt{3}$.

представлены на рис. 4, где, как и для одиночной примеси, $\gamma = a_m$, $e \approx 0.68$. Из рис. 4 сразу же следует, что зонный вклад n_b^{dim} в число заполнения атома димера n_{dim} превышает число n_b для изолированной примеси: это очевидно вследствие смещения графика $f_{\text{dim}}(x)$ в сторону отрицательных энергий по сравнению с графиком $f_a(x)$. Легко также показать, что, как и в случае одной примесной, $n_l^{\text{dim}} \sim 0$ (см. рис. 3). Таким образом, $n_{\text{dim}} > n_a$. Следовательно, с точки зрения допирования, образование кластеров азота, снижающее отношение η_e , не выгодно. Отметим, что пики, представленные на рис. 4, являются значительно более резкими, чем полученные в эксперименте [9]. Это не удивительно, так как в эксперименте имели дело с графеном, сформированным на медной фольге, тогда как расчет относится к свободному графену. При этом известно [20], что взаимодействие с металлической подложкой сглаживает все особенности плотности состояний свободного графена.

4. Заключение

В настоящей работе было использовано три модели. Это, во-первых, М-модель плотности состояния графена, опробованная ранее при описании адсорбции водорода, щелочных металлов и галогенов [36]. Эта модель не содержит каких-либо параметров, если не считать таковым энергию перехода t , величина которой, по разным оценкам, варьируется от 2.38 [21] до 3 эВ [1]. Модель Костера–Слэтера содержит один параметр — энергию возмущения U , вносимую дефектом. Модель Андерсона, вообще говоря, содержит два параметра: матричный элемент V и энергию примеси ε_a . Если, однако, полагать, что $V \sim t$, то остается лишь один параметр ε_a , который по своей физической природе эквивалентен U . Действительно, так как мы совместили начало отсчета энергии с точкой Дирака ε_C , энергию $\varepsilon_a \neq \varepsilon_C$ следует считать возмущением. Параметры U и ε_a обычно рассматривают как подгоночные.

Сравнение приведенных плотностей состояний f_d для модели Костера–Слэтера и f_a для модели Андерсона показывает их взаимное соответствие. Неудивительно поэтому, что и результаты для зонного вклада n_b в суммарное число заполнения примеси азота в этих двух моделях близки: 0.26–0.57 в модели Костера–Слэтера и 0.38 в модели Андерсона. На первый взгляд о близости этих моделей говорит и совпадение значений локальных вкладов n_l (рис. 3). Это, однако, не так: в модели Костера–Слэтера $n_l \approx 1.70$ –1.21, тогда как в модели Андерсона $n_l \approx 0$. Именно в этом проявляется различие моделей. С „графической точки зрения“ (см. рис. 1) такая ситуация возникает вследствие того, что корень \bar{x} уравнения (19) модели Андерсона лежит гораздо ближе к дну валентной зоны графена, чем корень \bar{x} уравнения (5) модели Костера–Слэтера. Из-за различия локальных вкладов возникает и расхождение в оценках отношения η_e для азота: 0.04–0.22 (модель

Костера–Слэтера) и 0.62 (модель Андерсона). Таким образом, электронное состояние атома замещения азота в модели Костера–Слэтера определяется в основном локальным уровнем, а в модели Андерсона — резонансным уровнем примеси.

В данной работе мы рассматривали одиночную (изолированную) примесь. Между тем волновые функции примесных состояний спадают с расстоянием как R^{-p} , где $p = 1, 2$. Столь слабый спад говорит о необходимости учета косвенного взаимодействия (типа РККИ) уже при малых концентрациях примеси. Следует также рассмотреть и влияние подложки на полученные в настоящей работе результаты. Подобная работа планируется в дальнейшем.

Приложение

1. В модели Костера–Слэтера рассмотрим некоторые частные случаи, допускающие аналитическое решение уравнения (5). Начнем с режима слабого возмущения $|u| \ll 1$. Тогда корни уравнения (5) имеют вид $\bar{x}_r = \pm 3 \mp \alpha$ и $\bar{x}_l = \pm 3 \pm \alpha$, где $\alpha \ll 1$, индексы r и l относятся соответственно к резонансным уровням, перекрывающимся со сплошным спектром графена, и к локальным уровням, лежащим выше зоны проводимости ($u > 0$) или ниже валентной зоны ($u < 0$) графена. Легко показать, что $\alpha \approx (3/2) \exp(-3/|u|)$. Пусть теперь $|u| \gg 1$. При этом уравнение (5) имеем один корень $\bar{x}_{r0} \approx -1/u$ и корни $\bar{x}_{-1} = -1 + \beta(u > 0)$ или $\bar{x}_{+1} = 1 - \beta(u < 0)$, где $\beta \ll 1$ определяется уравнением $2\beta \ln|2\beta| = -1/|u|$. Имеется также локальное решение $\bar{x}_l \approx 2u/a_m$.

Определим условие, при котором появляются корни, отвечающие резонансным уровням, лежащим в интервале $(-1, 0)$ при $u > 0$ или $(0, 1)$ при $u < 0$. Учитывая, что, согласно [21],

$$\frac{d\lambda(x)}{dx} = \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| - \frac{1}{x^2} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right| + \frac{2}{9-x^2}, \quad (\text{П.1})$$

найдем из уравнения $d\lambda(x)/dx = 0$ значения $\mp \bar{x}^*$, отвечающие положениям экстремумов, а затем определим $\lambda(\bar{x}^*)$. Условием возникновения искомых решений будет выполнение неравенства $|u| \geq u^* \equiv \lambda^{-1}(\bar{x}^*)$. В результате получим $u^* \approx 0.93$.

2. Рассмотрим некоторые особенности функции $f_d(x)$ аналитически. Во-первых, легко показать, что при $|u| \ll 1$, $u < 0$, когда $\bar{x}_r = -3 + \alpha$, $\alpha \approx (3/2) \exp(3/u)$, получим $\lambda \approx (9/2)/u$ и $u\lambda \approx 9/2$, откуда $f_d(\bar{x}_r) \approx 0.01$. Таким образом, максимумы функции $f_d(x)$ на рис. 2, a лежат близко к дну валентной зоны, но не на границе ее. Во-вторых, при $|u| \gg 1$, когда $\bar{x}_{r0} \approx -1/u$, имеем $u\lambda(\bar{x}_{r0}) \approx 2 \ln|u|$, так что $u\lambda(x) \approx 2 \ln|u|$ и $f_d(\bar{x}_{r0}) \approx (|u| \ln^2|u|)^{-1}$. Следовательно, в точке $\bar{x}_{r0} \approx -1/u$ функция $f_d(x) \ll 1$, но не равна нулю. И наконец, особенности (изломы) зависимости $f_d(x)$ в точках $x = \pm 1$ объясняются разрывами производной

df/dx в этих точках. Причина, таким образом, связана с М-моделью плотности состояний свободного идеального графена (2).

3. Путем разложения функции $\lambda(x)$ в ряд по степеням $(x - \bar{x})$ в окрестности точки \bar{x} , являющейся корнем уравнения (5), получим

$$[1 - u\lambda(x)]^2 \approx [u(d\lambda(x)/dx)_{\bar{x}}]^2 (x - \bar{x})^2. \quad (\text{П.2})$$

Тогда функцию $f_d(x)$ можно представить в виде

$$f_d(x) \approx \frac{1}{u^2 |d\lambda/dx|_{\bar{x}}} F(x), \quad (\text{П.3})$$

где

$$F(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\xi(\bar{x})}{(x - \bar{x})^2 + \xi^2(\bar{x})}, \quad \xi(\bar{x}) = \frac{\pi f(\bar{x})}{|d\lambda/dx|_{\bar{x}}}. \quad (\text{П.4})$$

Отметим, что функция $F(x)$ представляет собой распределение Лоренца с центром при $x = \bar{x}$ и полушириной $\xi(\bar{x})$.

Для приближенного вычисления зонного вклада n_b в число заполнения при $u < 0$ (ионизованный донор) учтем наличие двух характерных областей зависимости $f_d(x)$, рассмотренных в разд. 2.2. Для интервала $(0, e_F)$ получим

$$n_{b0} \approx \frac{2a_m}{\pi u^2 |d\lambda/dx|_{\bar{x}_{r0}}} \left(\arctg \frac{\bar{x}_{r0}}{\xi_0} - \arctg \frac{\bar{x}_{r0} - e_F}{\xi_0} \right), \quad (\text{П.5})$$

где $e_F = E_F/t$ — приведенный уровень Ферми, \bar{x}_{r0} — положение низкоэнергетического максимума и $\xi_0 = \xi(\bar{x}_{r0})$ — соответствующая полуширина этого максимума. Для второй области $(-3, 0)$ запишем

$$n_{b1} \approx \frac{2a_m}{\pi u^2 |d\lambda/dx|_{\bar{x}_{r1}}} \left(\arctg \frac{3 + \bar{x}_{r1}}{\xi_1} - \arctg \frac{\bar{x}_{r1}}{\xi_1} \right), \quad (\text{П.6})$$

где \bar{x}_{r1} и $\xi_1 = \xi(\bar{x}_{r1})$ — положение и полуширина максимума вблизи дна валентной зоны.

В случае $u > 0$ в слабо допированном графене, когда уровень Ферми не слишком превышает точку Дирака, в область интегрирования попадает только низкоэнергетический пик, центрированный при энергии $\bar{x}_{r0} < 0$. Отсюда получим

$$n_d \approx \frac{2a_m}{\pi u^2 |d\lambda/dx|_{\bar{x}_{r0}}} \left(\arctg \frac{3 + \bar{x}_{r0}}{\xi_0} - \arctg \frac{\bar{x}_{r0}}{\xi_0} \right). \quad (\text{П.7})$$

Аналогичным образом с помощью разложения (П.2) можно вычислить локальный вклад n_l . Нужно, во-первых учесть, что в интервале энергий $(-\infty, -3)$ функция $f(x) = 0$, и, во-вторых, что энергия локального уровня \bar{x}_l попадает в область интегрирования. Тогда получим формулу (9).

Из (П.1) следует, что при $u \rightarrow -\infty$, когда $\bar{x}_l \approx 2u/a_m$, производная $d\lambda/dx \rightarrow -2/a_m x^2$, так что $n_l \rightarrow 2$. При $|u| \ll 1$, $u < 0$ имеем $\bar{x}_l = -3 - \alpha$, где

$\alpha \approx (3/2) \exp(-3/|u|)$, откуда из (П.1) и (9) вытекает, что $n_l \approx 9a_m u^{-2} \exp(-3/|u|) \rightarrow 0$.

4. Воспользуемся результатами работы [21], учитывая, однако, что теперь рассматривается примесь с двухэлектронным уровнем, так что $n_b = 2I(\eta_a, \gamma)$, где $I(e, \gamma) = I_1(e, \gamma) + I_2(e, \gamma) + I_3(e, \gamma)$ и η_a заменяется на e в соответствии с обозначениями настоящей работы. Выражения для интегралов $I_{1,2}(e, \gamma)$ приведены в [21], интеграл $I_3(e, \gamma)$, учитывающий сдвиг уровня Ферми относительно точки Дирака, равен

$$I_3 = \frac{\gamma}{2(1 + (\pi\gamma)^2)} \left[\ln \frac{(e_F - \eta'_{a2})^2 + (\pi\gamma e_F)^2}{\eta_{a2}^2} + \text{sgn}(\eta'_{a2}) \times \frac{2}{\pi\gamma} \left(\arctg \frac{1}{\pi\gamma} - \arctg \frac{(1 + (\pi\gamma)^2)e_F - \eta'_{a2}}{|\eta_{a2}|\pi\gamma} \right) \right]. \quad (\text{П.8})$$

Здесь $\eta'_{a2} = e - \gamma a_2$, где учтено, что приведенный уровень Ферми для примеси азота лежит в интервале $(0, 1)$.

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009).
- [2] D.S.L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty. *Adv. Phys.*, **59**, 261 (2010).
- [3] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.M. Pereira, A.H. Castro Neto, F. Guinea. *Rev. Mod. Phys.*, **84**, 1067 (2012).
- [4] L. Zhao, R. He, K.T. Rim, T. Schiros, K.S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S.P. Chockalingam, C.J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman, T.F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy. *Science*, **333**, 999 (2011).
- [5] D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V.K. Adamchuk, A.B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, D.V. Vyalikh. *Nano Lett.*, **11**, 540 (2011).
- [6] E. Velez-Fort, C. Mathieu, E. Pallecchi, M. Pigneur, M.G. Silly, R. Belkhou, M. Marangolo, A. Shukla, F. Sirotti, A. Ouerghi. *ACS Nano*, **6**, 10 893 (2012).
- [7] T. Schiros, D. Nordlund, L. Palova, D. Prezzi, L. Zhao, K.S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutierrez, D. Delongchamp, C. Jaye, D. Fischer, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, D.R. Reichman, P. Kim, M.S. Hybertsen, A.N. Pasupathy. *Nano Lett.*, **12**, 4025 (2012).
- [8] F. Joucken, Y. Tison, P. Le Févre, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, J. Ghijsen, R. Sporcken, H. Amara, F. Ducastelle, J. Lagoute. *Sci. Rept.*, **5**, 15 564 (2015).
- [9] R. Lv, Q. Li, A.-R. Botello-Mendez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A.L. Elias, R. Cruz-Silva, H.R. Gutierrez, Y.A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan, M. Terrones. *Sci. Rept.*, **2**, 586 (2012).
- [10] Y. Tison, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Joucken, D. Sharma, L. Henrard, H. Amara, A. Ghedjatti, F. Ducastelle. *ACS Nano*, **9**, 670 (2015).
- [11] G.E. Koster, J.C. Slater. *Phys. Rev.*, **95**, 1167 (1954).
- [12] G.E. Koster, J.C. Slater. *Phys. Rev.*, **96**, 1208 (1954).

- [13] Дж. Слэтер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы* (М., Мир, 1969).
- [14] Дж. Каллуэй. *Теория энергетической зонной структуры* (М., Мир, 1969).
- [15] Ю.А. Изюмов, М.В. Медведев. *Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями* (М., Наука, 1970).
- [16] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем* (СПб., Лань, 2014).
- [17] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [18] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел* (М., Наука, 1967).
- [19] Т. Мория. *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами* (М., Мир, 1988).
- [20] С.Ю. Давыдов. *Теория адсорбции: метод модельных гамма-функций* (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013). twirpx.com/file/1596114/.
- [21] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ*, **53**, 608 (2011).
- [22] T.O. Wehling, A.V. Balatsky, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, K. Scharnberg, R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, **75**, 125425 (2007).
- [23] V.M. Pereira, J.M.B. Lopes dos Santos, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B*, **77**, 115109 (2008).
- [24] A. Toyoda, T. Ando. *J. Phys. Soc. (Japan)*, **79**, 094708 (2010).
- [25] C.N.R. Rao, K. Gopalakrishnan, A. Govindaraja. *Nano Today* **6** (3), 286 (2014).
- [26] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A.S. Foster, P. Spijker, E. Meyer. *Nat. Commun.*, **6**: 8098; doi:10.1038/ncomms9098 (2015).
- [27] R.R. Cloke, T. Marangoni, G.D. Nguyen, T. Joshi, D.J. Rizzo, C. Bronner, T. Cao, S.G. Louie, M.F. Crommie, F.R. Fischer. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8872 (2015).
- [28] L.S. Panchakarla, K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao. *Advanced Mater.*, **21**, 4726 (2009).
- [29] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений* (М., Наука, 1971).
- [30] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. *Специальные функции. Формулы, графики, таблицы* (М., Наука, 1977).
- [31] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **46**, 204 (2012).
- [32] С.Ю. Давыдов. *Письма ЖТФ*, **38** (15), 25 (2012).
- [33] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **46**, 379 (2012).
- [34] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1.
- [35] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников* Учеб. пособие. (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2007) twirpx.com/file/1014608/
- [36] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма ЖТФ*, **37** (11), 51 (2011).

Редактор А.Н. Смирнов

Substitutional impurities in the single-layer graphene: Koster–Slater and Anderson models

S.Yu. Davydov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
Saint Petersburg National Research University
of Information Technologies, Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract To consider substitutional impurities in the free-standing single-layer graphene Koster–Slater and Anderson models have been used. Graphene’s density of states is also described by the model (M-model). For the nitrogen and boron impurities the occupation numbers and the fraction of the delocalized electrons are determined. The corresponding experimental data have been used both for the estimations of the models parameters and for the comparing with the obtained results. General and specific features of Koster–Slater and Anderson models are discussed. It is shown, for example, that the energy bands contribution to the nitrogen atom occupation numbers are similar in both models, while local state contributions have a great difference: they are dominated in the Koster–Slater model and negligible in the Anderson model. Far asymptotic for the defect’s wave-function was considered in Koster–Slater model. Anderson model was applied also for the estimations of the impurity dimers electron states.