



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NOAH DE LIMA HITOTUZI

IMPUREZAS MAGNÉTICAS NA REDE CRISTALINA TIPO GRAFENO

MANAUS-AM

2021

NOAH DE LIMA HITOTUZI

IMPUREZAS MAGNÉTICAS NA REDE CRISTALINA TIPO GRAFENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angsula Ghosh

MANAUS-AM

Maio, 2021

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

H675i Hitotuzi, Noah de Lima  
Impurezas magnéticas na rede cristalina tipo grafeno / Noah de  
Lima Hitotuzi . 2021  
65 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Angsula Ghosh  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Impurezas magnéticas. 2. Rede tipo grafeno. 3. Modelo de  
Anderson. 4. Grafeno. I. Ghosh, Angsula. II. Universidade Federal  
do Amazonas III. Título

*“One day I will find the right words,  
and they will be simple.”*

(Jack Kerouac)

# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais Nilton Varela Hitotuzi e Gracineila Lira de Lima Hitotuzi por todo o amor, por todos os ensinamentos valiosos e por sempre priorizarem a educação de seus filhos, a eles devo a vida e tudo que conquistei até hoje.

Agradeço à minha amada Rayra Veras, pela companhia, pela amizade, pelos cuidados, por todo amor e carinho e por me encorajar a continuar até nos momentos mais difíceis.

Agradeço à minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Angsula Ghosh pela imensa paciência, por ser uma excelente professora, orientadora e coordenadora. Agradeço por confiar a mim esse projeto e por todas as orientações acadêmicas, profissionais e pessoais durante esses dois anos.

Agradeço aos colegas da pós-graduação, em especial ao Dr. Joziano Rony de Miranda Monteiro por responder minhas dúvidas em relação à sua tese de Doutorado e pelos trabalhos que inspiraram essa pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota pelos trabalhos que inspiraram essa pesquisa e pelas sugestões fundamentais para os resultados deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos de graduação Madson Caminha, Emerson da Silva Jr., Emmanuel Lucas, Igor Fernandes, Kaio Monteiro, Luan Tota, Marcos Ricardo, Raul Magno, Saulo Pinheiro, Thiago Puccinelli e Victor Hugo pela amizade e pelos momentos de descontração nesses seis anos de UFAM.

Agradeço a CAPES pelo financiamento e a todas as agências que financiam e mantêm viva a ciência no Brasil. Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Física e à UFAM pela estrutura e pela oportunidade de evolução acadêmica .

# Resumo

Este trabalho estuda um modelo para impurezas magnéticas em um material semelhante ao grafeno. A rede tipo grafeno consiste em uma estrutura hexagonal bidimensional com parâmetros de interação de Hubbard diferentes para cada sub-rede. O modelo de Anderson é usado como um método simples e bem conhecido para descrever um sistema com impurezas magnéticas. A função de Green retardada e a equação de movimento são usadas para encontrar a ocupação média e a condutância adimensional da impureza. Os valores numéricos da ocupação média e da condutância adimensional são calculados no limite de baixa energia e temperatura próxima a zero. A ocupação média mostra dependência no valor do nível de energia da impureza e da interação de hibridização entre a impureza e a rede. O parâmetro de interação de Coulomb da rede não afeta os limites magnéticos do sistema. A condutância adimensional, também calculada numericamente no mesmo limite, apresenta valores finitos diferentes de zero dependendo do potencial químico. O gráfico da condutância em função do potencial químico mostra picos distintos localizados na transição dos estados magnético e não magnético.

**Palavras-chave:** *Impurezas magnéticas, Rede tipo grafeno, Modelo de Anderson, Grafeno.*

# Abstract

This work presents a detailed study of a model Hamiltonian for magnetic impurities on a graphene-like material. The graphene-like model consists of a honeycomb lattice with different Hubbard interactions for each sublattice. A simple, but well known method for describing magnetic impurities on metals, namely the Anderson Model, has been used. Retarded Green's function and equation of motion is used to find impurity's mean occupancy and dimensionless conductance. The numerical values of the mean occupancy and dimensionless conductance are calculated in the low-energy limit and near zero temperature. Mean occupancy shows dependencies on the energy of the impurity level and also the hybridization interaction of the impurity and the lattice. The Coulomb interaction parameter of the lattice does not affect the magnetic limits of the system. The dimensionless conductance, also calculated numerically at the same limit, presents non-zero finite values depending on the chemical potential. The graph of conductance as a function of the chemical potential shows distinct spikes located at the transition of magnetic and non-magnetic states.

**Key-Words:** *Magnetic impurities, Graphene-like lattice, Anderson model, Graphene.*

# Lista de Figuras

1.1	Estrutura bidimensional hexagonal do grafeno, também chamada de rede favo de mel. Os átomos de carbono estão representados pelas esferas verdes.	1
1.2	Estrutura de alguns alótropos do carbono. São eles a) o grafite, b) o diamante, c) o fulereno e d) o nanotubo de carbono [1]. . . . .	2
1.3	Construção das formas gráficas a partir da folha de grafeno. A folha de grafeno pode ser dobrada para construir o fulereno, enrolada para o nanotubo, ou empilhada para o grafite [2]. . . . .	3
1.4	Hidrocarbonetos, onde os átomos de carbono e hidrogênio são representados pelas esferas cinzas e brancas, respectivamente. (a) Acetileno de estrutura linear com ângulos de $180^\circ$ entre as ligações. (b) Etileno de estrutura plana com ângulos de $120^\circ$ entre as ligações. (c) Metano de estrutura tetraédrica com ângulos de $109^\circ$ entre as ligações. . . . .	5
1.5	Efeito ambipolar em uma mono-camada de grafeno. Os cones duplos na figura representam a dependência linear das bandas de energia próximo aos pontos de Dirac, onde $E_F$ é o nível de Fermi e $V_g$ é a voltagem <i>gate</i> . A resistividade $\rho$ diminui rapidamente tanto para voltagens negativas, onde $E_F$ corta a banda de valência e a condução é dada por buracos, quanto para voltagens positivas onde $E_F$ corta a banda de condução e a condução é dada por elétrons. As cores azul e laranja nos cones de Dirac representam as partes ocupada e desocupada das bandas de energia, respectivamente [2].	6
1.6	Ponta do microscópio de força atômica causando estresse em uma mono-camada de grafeno depositada sobre um substrato de silício com poços circulares com diâmetros de 1 e $1,5\ \mu\text{m}$ e profundidade de $0,5\ \mu\text{m}$ [3]. . . . .	7



1.7	Multicamadas de grafeno de 30 polegadas de diagonal sobre uma folha de PET. As multicamadas foram transferidas para o substrato, uma camada por vez [4]. . . . .	9
2.1	Os orbitais $2s$ , $2p_x$ e $2p_y$ se combinam para formar os orbitais $2sp^2$ e o orbital $2p_z$ não muda. Adaptado de [5]. . . . .	15
2.2	Estrutura de favo de mel do grafeno, onde a base da rede cristalina são os átomos ligados pela linha pontilhada vermelha. Átomos verdes pertencem a sub-rede $A$ e átomos azuis pertencem a sub-rede $B$ . Os vetores $\vec{\delta}$ são relativos aos primeiros vizinhos dos átomos da sub-rede $A$ e os vetores $\vec{a}$ são os vetores primitivos da rede [6]. . . . .	16
2.3	Rede recíproca da rede triangular. Os vetores $\vec{b}$ são os vetores primitivos da rede recíproca. A linha tracejada vermelha é o contorno da primeira zona de Brillouin [6]. . . . .	17
2.4	(a) Bandas de condução e valência do grafeno [6]. As bandas de energia se tocam em seis pontos do gráfico que coincidem com os vértices da primeira zona de Brillouin. Esses pontos são denominados pontos de Dirac. (b) As bandas de energia próximo aos pontos de Dirac onde a dispersão se torna linear . . . . .	22
2.5	Modelo de Anderson para impurezas em um metal. Os níveis de energia ocupados do metal aparecem em cinza, onde $\mu$ é o nível de Fermi. A interação de hibridização entre os níveis do metal e o nível da impureza é representada pelo parâmetro $V_{kf}$ . O nível de energia da impureza apresenta possibilidade de três estados: a) desocupado com energia 0, b) singularmente ocupado com energia $\epsilon_f$ ou c) duplamente ocupado com energia $2\epsilon_f + U$ . O estado da impureza depende do valor de $\mu$ por conta da hibridização. . . . .	25
2.6	Esquema de um ponto quântico onde $V_L$ é a tensão do eletrodo esquerdo e $V_R$ é a tensão do eletrodo direito. O sistema é conectado pelos hamiltonianos de tunelamento $H_{TL}$ e $H_{TR}$ que descrevem o tunelamento de elétrons entre o eletrodo esquerdo e o ponto e entre o eletrodo direito e o ponto, respectivamente. Além disso é aplicada uma tensão de <i>gate</i> usada para mudar o potencial eletrostático do ponto quântico. Adaptado de [7]. . . . .	28

3.1	O caminho de maior simetria da rede recíproca (linha vermelha tracejada unindo os pontos $\Gamma$ , $M$ e $K$ ), escolhido para representar os valores calculados na primeira zona de Brillouin. . . . .	43
3.2	Médias de ocupação de cada sub-rede e autoenergias da rede tipo grafeno para valores de $a = 1,42 \text{ \AA}$ , $t = 2,7 \text{ eV}$ e spin arbitrário $\sigma$ . (a) e (b) mostram as bandas de energia e a média do número de ocupação, respectivamente, para $U_a/t = U_b/t = U/t$ com os valores de $U/t = 1.5, 2.5$ e $3.5$ . Na figura (b) as linhas tracejadas indicam a média de ocupação da sub-rede $A$ e as linhas cheias indicam a média de ocupação da sub-rede $B$ . . . . .	43
3.3	Médias de ocupação de cada sub-rede e autoenergias da rede tipo grafeno para valores de $a = 1,42 \text{ \AA}$ , $t = 2,7 \text{ eV}$ e spin arbitrário $\sigma$ . (a) e (b) mostram as bandas de energia e a média do número de ocupação, respectivamente, para $U_b/t = 0$ e $U_a/t = 1.0, 2.0$ e $3.0$ . Na figura (b) as linhas tracejadas indicam a média de ocupação da sub-rede $A$ e as linhas cheias indicam a média de ocupação da sub-rede $B$ . . . . .	44
3.4	Médias de ocupação de cada sub-rede e autoenergias da rede tipo grafeno para valores de $a = 1,42 \text{ \AA}$ , $t = 2,7 \text{ eV}$ e spin arbitrário $\sigma$ . (a) e (b) mostram as bandas de energia e a média do número de ocupação, respectivamente, para $U_a/t = 0$ e $U_b/t = 1.0, 2.0$ e $3.0$ . Na figura (b) as linhas tracejadas indicam a média de ocupação da sub-rede $A$ e as linhas cheias indicam a média de ocupação da sub-rede $B$ . . . . .	45
3.5	Impureza adsorvida numa rede tipo grafeno. A impureza é representada pela esfera vermelha e as esferas brancas e pretas representam os átomos da sub-rede $A$ e $B$ . [8] . . . . .	46
3.6	Fluxograma do algoritmo autoconsistente utilizado para calcular a média no número de ocupação da impureza. . . . .	53
3.7	Resultado numérico de $\langle n_f \rangle$ (a) e $G/G_0$ (b) para os valores $\epsilon_f/D = 0.029$ , $U_b/D = 0.043$ , $V/D = 0.14$ e $U_f/D = 0.014$ (linha cheia), $U_f/D = 0.029$ (linha tracejada), $U_f/D = 0.043$ (linha pontilhada). . . . .	55
3.8	Resultado numérico de $\langle n_f \rangle$ (a) e $G/G_0$ (b) para os valores $U_f/D = U_b/D = 0.043$ , $V/D = 0.14$ e $\epsilon_f/D = 0.014$ (linha cheia), $\epsilon_f/D = 0.021$ (linha tracejada), $\epsilon_f/D = 0.029$ (linha pontilhada). . . . .	55

- 3.9 Resultado numérico de  $\langle n_f \rangle$  (a) e  $G/G_0$  (b) para os valores  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_b/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_b/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_b/D = 0.043$  (linha pontilhada). . . . . 56
- 3.10 Resultado numérico de  $\langle n_f \rangle$  (a) e  $G/G_0$  (b) para os valores  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $U_b/D = 0.043$  e  $V/D = 0.014$  (linha cheia),  $V/D = 0.057$  (linha tracejada),  $V/D = 0.100$  (linha pontilhada). . . . . 56
- 3.11 Magnetização para os parâmetros  $U_b/D = 0.043$  e : (a)  $V/D = 0.14$ ,  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.043$  (linha pontilhada); (b)  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$ ,  $\epsilon_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.021$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha pontilhada); (c)  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.014$  (linha cheia),  $V/D = 0.057$  (linha tracejada),  $V/D = 0.100$  (linha pontilhada). . . 58
- 3.12 Média de ocupação de elétrons com spin up e down na impureza para  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  constante igual a 0.5 e: (a)  $\epsilon_f/D = U_b/D = 0.029$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_f/D = 0.029$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.043$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.057$  (linha pontilhada); (b)  $U_f/D = U_b/D = 0.029$ ,  $V/D = 0.14$  e  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.043$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.057$  (linha pontilhada); (c)  $\epsilon_f/D = U_b/D = U_f/D = 0.029$  e  $V/D = 0.114$  (linha cheia),  $V/D = 0.129$  (linha tracejada),  $V/D = 0.143$  (linha pontilhada); (d)  $\epsilon_f/D = U_f/D = 0.029$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_b/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_b/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_b/D = 0.036$  (linha pontilhada). . . . . 59

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Contextualização Histórica . . . . .	2
1.2	Hibridização do carbono . . . . .	4
1.3	Propriedades e aplicações . . . . .	5
1.4	Síntese do grafeno . . . . .	7
1.5	Materiais bidimensionais . . . . .	9
1.6	Impurezas no Grafeno . . . . .	10
1.7	Motivação e Objetivo . . . . .	11
1.8	Organização do Trabalho . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Contextualização Teórica e Métodos Matemáticos</b>	<b>14</b>
2.1	Modelo de <i>Tight Binding</i> do Grafeno . . . . .	14
2.1.1	Rede Cristalina do Grafeno . . . . .	15
2.1.2	Hamiltoniano de <i>Tight Binding</i> do Grafeno . . . . .	18
2.2	Interação de Hubbard e Aproximação de Campo Médio . . . . .	22
2.2.1	Aproximação de Campo Médio . . . . .	23
2.3	Modelo de Anderson para Impurezas Magnéticas . . . . .	24
2.4	Condutância de um Ponto Quântico . . . . .	27
2.5	Funções de Green . . . . .	31
2.5.1	Equação de movimento . . . . .	33
2.6	Teorema para funções retardadas de Green . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Impureza na Rede Tipo Grafeno</b>	<b>35</b>
3.1	Rede Tipo Grafeno . . . . .	36
3.1.1	Hamiltoniano da Rede Tipo Grafeno . . . . .	36

3.1.2	Funções de Green do Hamiltoniano da Rede Tipo Grafeno . . . . .	38
3.1.3	Número médio de ocupação da rede tipo Grafeno . . . . .	41
3.2	Modelo de Impureza na Rede Tipo Grafeno . . . . .	45
3.3	Resultados e Discussão . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>60</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>62</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O grafeno é, de uma maneira simplificada, um material composto unicamente por átomos de carbono que se organizam em um plano de modo que originam uma estrutura hexagonal como mostra a Fig. 1.1. Esse material possui ótimas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas [9, 3, 10] e a origem dessas propriedades físicas está fundamentalmente ligada a sua estrutura.

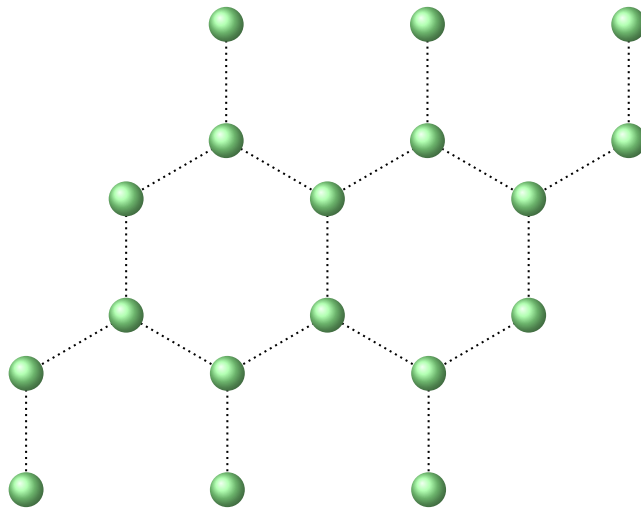


Figura 1.1: Estrutura bidimensional hexagonal do grafeno, também chamada de rede favo de mel. Os átomos de carbono estão representados pelas esferas verdes.

O grafeno é um dos alótropos do carbono assim como o diamante, grafite, fulerenos, nanotubos de carbono, etc. Esses materiais se diferenciam pela forma em que os átomos se organizam, ou seja, possuem estruturas diferentes, como pode ser visto na Fig. 1.2. Nessa figura, pode-se notar que, no diamante os átomos se arranjam em uma rede cristalina do

tipo cúbica, enquanto que os outros alótropos ilustrados são variações da rede hexagonal do grafeno.

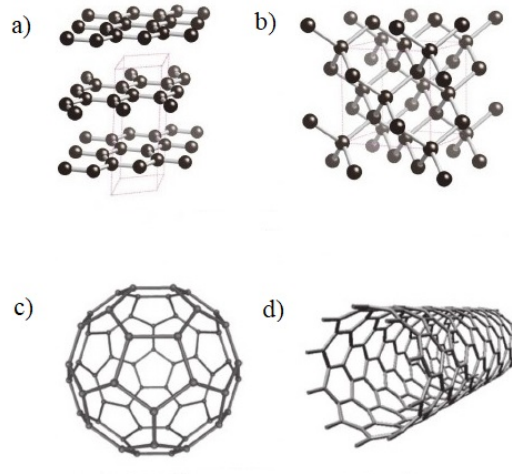


Figura 1.2: Estrutura de alguns alótropos do carbono. São eles a) o grafite, b) o diamante, c) o fulereno e d) o nanotubo de carbono [1].

O grafeno serve como base para a construção de alguns dos alótropos do carbono, denominados materiais grafiticos. A Fig. 1.3 ilustra como a folha de grafeno pode ser dobrada para construir o fulereno, enrolada para o nanotubo, ou empilhada para o grafite. Isso mostra que o modelo da rede favo de mel pode ser adaptado para descrever, além do grafeno, os demais materiais grafiticos.

As diferenças nas estruturas dos alótropos do carbono garantem a eles propriedades extremamente diferentes. O diamante, por exemplo, é um dos materiais mais resistentes que existem, podendo ser usado em equipamentos que simulam altas pressões, além de ser um ótimo condutor térmico e mal condutor elétrico. Já o grafite, ao contrário do diamante, não é tão resistente, é um bom condutor elétrico e nem tão bom condutor térmico [11].

## 1.1 Contextualização Histórica

A estrutura do grafite é conhecida desde os primórdios da caracterização de materiais por difração de raio-x. Portanto, está bem estabelecido que o grafite é formado por várias camadas de uma estrutura hexagonal. Visto isso, em 1947, Philip R. Wallace calculou a estrutura de bandas e a condutividade de uma mono-camada de grafite que até então não foi chamada de grafeno. Wallace usou o grafeno como ponto de partida para calcular a

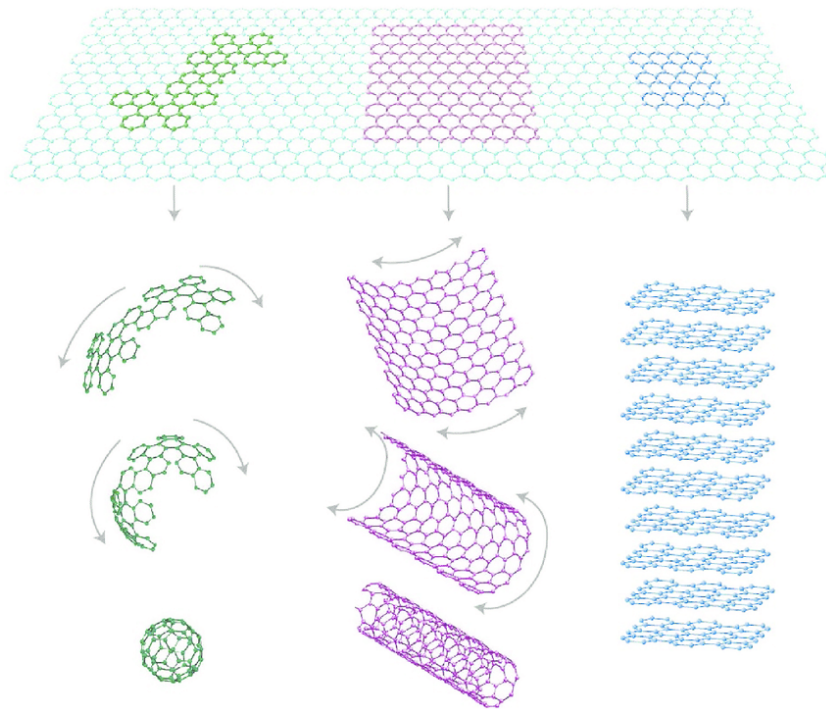


Figura 1.3: Construção das formas gráficas a partir da folha de grafeno. A folha de grafeno pode ser dobrada para construir o fulereno, enrolada para o nanotubo, ou empilhada para o grafite [2].

estrutura de bandas do grafite [12].

Antes mesmo disso, em 1859, Benjamin Brodie estudou a massa atômica do grafite [13]. No processo, Brodie aplicou ácidos a dois tipos naturais de grafite. O resultado da solução foi chamado ácido carbônico. No entanto, o que ele havia observado é, na verdade, uma suspensão de pequenos cristais de óxido de grafite. Estudos posteriores sugeriram, através de microscopia de transmissão eletrônica, que os cristais de óxido de grafite nessa suspensão apresentavam estrutura bidimensional.

O termo grafeno foi cunhado por Hans Peter Boehm et al. para eliminar a ambiguidade provocada por termos como grafite bidimensional, camada de grafite, folha de grafite, etc [14]. No artigo, “Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds”, Boehm descreve regras de nomenclatura de compostos com intercalação de grafite e, para isso, atribui o nome grafeno a uma única folha de carbono bidimensional.

Vários estudos seguiram na tentativa de encontrar as menores lâminas de grafite possíveis. No entanto, a maioria consistia em estudos de imagens e não resultavam em informações suficientes e assertivas sobre a qualidade das amostras. Outra parcela caracterizava amostras com muitas camadas de grafeno, o que não resultava nas propriedades que se esperava de uma rede bidimensional de carbono. Até que, em 2004, Konstantin



S. Novoselov, Andre K. Geim et al. fizeram medidas do efeito de campos elétricos em amostras de alta qualidade de filmes gráfiticos que chegavam a ter uma única camada de grafeno [9]. Essas medidas resultaram em características previstas teoricamente para a rede bidimensional hexagonal de carbono, como uma alta mobilidade dos portadores de carga. Esses resultados corroboram a confirmação da qualidade do material estudado.

Posteriormente, em 2005, Novoselov e Geim publicaram um artigo que reportou a obtenção de cristais puramente bidimensionais estáveis obtidos através de clivagem micromecânica. Esses e outros trabalhos renderam a esses dois pesquisadores o prêmio Nobel de Física de 2010 “por experimentos inovadores a respeito do material bidimensional grafeno”. O trabalho de 2004 [9] mostrou resultados que abriram os olhos da comunidade científica para as características únicas do grafeno e suas possíveis aplicações em novas tecnologias.

## 1.2 Hibridização do carbono

A principal fonte das características diferentes dos alótropos é a estrutura na qual os átomos de carbono são arrançados no material. No grafeno, esse arranjo está diretamente ligado ao tipo de hibridização dos átomos de carbono. Portanto, é fundamental o conhecimento dos tipos de hibridização do átomo de carbono.

O átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos nas camadas e nos orbitais atômicos da seguinte forma:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Ele possui quatro elétrons em sua camada de valência, o que possibilita a formação de até quatro ligações covalentes. Para que isso ocorra, o átomo sofre hibridização dos orbitais  $s$  e  $p$  da segunda camada. Essas hibridizações podem ser de três tipos:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

A hibridização do tipo  $sp$  é gerada pela combinação do orbital  $2s$  com apenas um dos três orbitais  $2p$ , resultando em dois orbitais híbridos  $sp$  e dois orbitais  $2p$ . Esse tipo de hibridização gera estruturas lineares, onde os orbitais híbridos formam ângulos de  $180^\circ$  como na molécula de Acetileno retratada na Fig. 1.4a. Já no tipo  $sp^2$ , o orbital  $2s$  e dois orbitais  $2p$  se combinam para gerar três orbitais híbridos  $sp^2$  e um orbital  $2p$ . Os orbitais híbridos  $sp^2$  formam ângulos de  $120^\circ$  resultando estruturas planas como na molécula de Etileno ilustrada na Fig. 1.4b. Por fim, na hibridização do tipo  $sp^3$ , o orbital  $2s$  e três orbitais  $2p$  se combinam para produzir quatro orbitais híbridos  $sp^3$ . O ângulo entre esses

orbitais é de  $109^\circ$  o que resulta em estruturas tetraédricas como na molécula de Metano exibida na Fig. 1.4c.

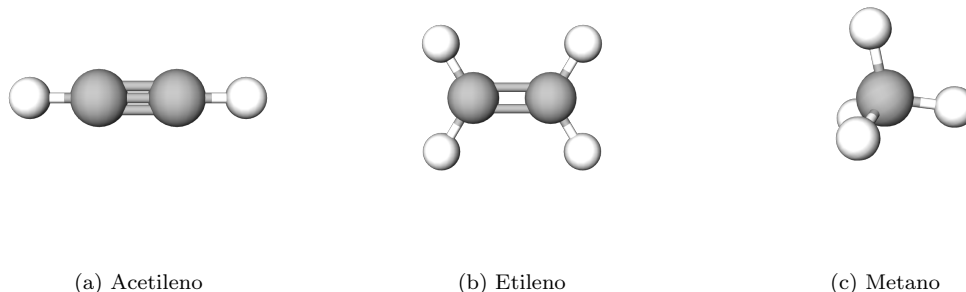


Figura 1.4: Hidrocarbonetos, onde os átomos de carbono e hidrogênio são representados pelas esferas cinzas e brancas, respectivamente. (a) Acetileno de estrutura linear com ângulos de  $180^\circ$  entre as ligações. (b) Etileno de estrutura plana com ângulos de  $120^\circ$  entre as ligações. (c) Metano de estrutura tetraédrica com ângulos de  $109^\circ$  entre as ligações.

Com isso fica explícita o motivo da diferença entre as estruturas dos alótropos do carbono. No grafeno, portanto, os átomos sofrem hibridização do tipo  $sp^2$  e se organizam em uma rede hexagonal formando ângulos de  $120^\circ$  entre suas ligações.

### 1.3 Propriedades e aplicações

O grafeno é um material que tem se destacado nos últimos tempos por suas ótimas propriedades de transporte eletrônico, como alta mobilidade e capacidade de condução de corrente. Graças a suas propriedades únicas, o grafeno tem alto potencial tecnológico e um amplo espectro de aplicações como em eletrônica, optoeletrônica, armazenamento de dados, super-capacitores, células solares, etc [15, 16].

Em relação às propriedades elétricas, o grafeno é um semicondutor de gap nulo, ou seja, a banda de condução e a banda de valência se tocam. Ele apresenta um efeito de campo elétrico ambipolar, ou seja, apresenta respostas na condutividade e resistividade tanto pra voltagens *gate* negativas (em que a energia de Fermi corta a banda de valência e a condução é dada por buracos) quanto para positivas (em que a energia de Fermi corta a banda de condução e a condução é dada por elétrons) representado na Fig. 1.5. Também possui alta mobilidade dos portadores com experimentos relatando valores de até  $2\,000\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  [17] e concentrações de portadores de até  $1 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$  [9].

Além das crescentes descobertas experimentais, o grafeno puro apresenta propriedades muito interessantes do ponto de vista teórico. Uma dessas características é a possibili-

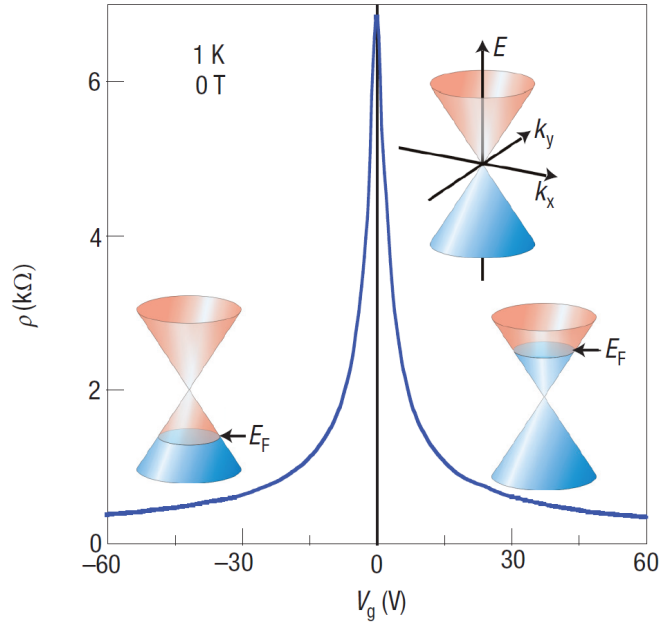


Figura 1.5: Efeito ambipolar em uma mono-camada de grafeno. Os cones duplos na figura representam a dependência linear das bandas de energia próximo aos pontos de Dirac, onde  $E_F$  é o nível de Fermi e  $V_g$  é a voltagem *gate*. A resistividade  $\rho$  diminui rapidamente tanto para voltagens negativas, onde  $E_F$  corta a banda de valência e a condução é dada por buracos, quanto para voltagens positivas onde  $E_F$  corta a banda de condução e a condução é dada por elétrons. As cores azul e laranja nos cones de Dirac representam as partes ocupada e desocupada das bandas de energia, respectivamente [2].

dade de descrever elétrons como férmions de Dirac sem massa. Esse fenômeno surge nas proximidades dos pontos onde as bandas de energia se tocam, chamados de pontos de Dirac [18, 9]. Nesses pontos a energia apresenta um comportamento linear com o módulo do momento  $E(\vec{k}) = \pm v_f k$  assim como o de uma partícula relativística sem massa, onde  $v_f$  é a velocidade de Fermi.

O grafeno também apresenta ótimas propriedades térmicas podendo superar a condução de calor de nanotubos de carbono, com valores de condutividade térmica em temperatura ambiente entre  $(4,84 \pm 0,44) \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $(5,30 \pm 0,48) \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [10].

O grafeno apresenta boas características mecânicas já que dos átomos de carbono formam ligações covalentes  $\sigma$  entre os orbitais híbridos  $sp^2$ . Experimentos realizados com técnicas de microscopia de força atômica em monocamadas de grafeno apresentam valores resistência a tração de  $45 \text{ N m}^{-1}$  e módulo de Young de  $1,0 \text{ TPa}$  [3]. Nesse trabalho, a mono-camada de grafeno foi depositada em um substrato de silício que possuía poços circulares. A ponta do microscópio de força atômica foi usada para causar estresse no grafeno, conforme ilustra a Fig. 1.6.

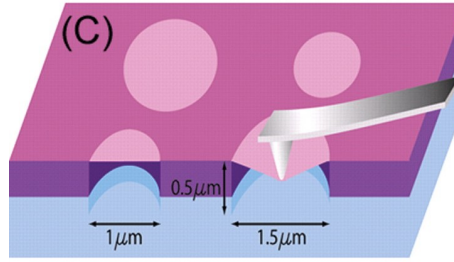


Figura 1.6: Ponta do microscópio de força atômica causando estresse em uma mono-camada de grafeno depositada sobre um substrato de silício com poços circulares com diâmetros de 1 e 1,5  $\mu\text{m}$  e profundidade de 0,5  $\mu\text{m}$  [3].

Por essas e outras propriedades únicas, o grafeno é visto como um material promissor no campo tecnológico. Por ser um semiconductor considerado bidimensional com espessura de ordens de grandeza atômicas, ele é visto como um possível caminho para a produção de transistores em escalas cada vez menores como foi mencionado no trabalho de Novoselov e Geim de 2004 [9].

Devido a características como flexibilidade, transparência, e boas propriedades de elétricas, o grafeno pode ser usado como eletrodo de células fotovoltaicas. Um estudo de 2010 comparou eletrodos de óxido de índio-estanho (geralmente utilizados em células fotovoltaicas orgânicas) a eletrodos de grafeno e concluiu que o grafeno apresenta todas as características necessárias (flexibilidade, transparência, resistência de folha, etc) para substituir o óxido de índio-estanho nessas aplicações [19].

Além disso dispositivos de grafeno podem ser aplicados em sensores de gás [20], sensores biológicos, substrato para medidas de espectrometria de massa, administração de medicamentos [21], etc. No mais, com o avanço nas pesquisas sobre esse material, espera-se que novas tecnologias sejam descobertas.

## 1.4 Síntese do grafeno

A síntese de amostras maiores e mais puras o possível nasce do interesse nas propriedades singulares e possíveis aplicações do grafeno. Para esse fim são propostas várias técnicas de síntese que consistem em métodos físicos ou químicos como, por exemplo, exfoliação mecânica, decomposição térmica de  $SiC$ , deposição química em estado vapor, dentre outras. Abaixo serão discutidos brevemente os métodos citados.

O método de exfoliação mecânica, por exemplo, fornece amostras extremamente pequenas, porém de alta qualidade, ou seja, com o mínimo de defeitos e impurezas na rede.

Esse método ficou famoso pelo artigo de Novoselov e Geim de 2004 e por usar uma fita adesiva para extrair flocos de grafite de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado. A fita adesiva foi aplicada sucessivas vezes ao grafite até que sobrassem flocos de poucas camadas de grafeno. As análises de efeito de campo elétrico confirmam a alta qualidade das camadas de grafeno obtidas.

Esse mesmo método foi usado por Novoselov et al., em 2005, para encontrar monocamadas de grafite e outros materiais compostos por camadas bidimensionais [22]. No trabalho de Novoselov foram sintetizadas monocamadas de grafite,  $BN$ ,  $MoS_2$ ,  $NbSe_2$  e  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ .

Uma substância semelhante grafeno pode ser sintetizada através de redução de óxido de grafite. O óxido de grafite possui uma estrutura semelhante à do grafite, porém com camadas de carbono apresentando vários grupos contendo oxigênio. Isso faz com que a distância entre as camadas seja significativamente maior no óxido de grafite, além de tornar as camadas hidrofílicas. Portanto, é possível separar essas camadas por sonicação em meio aquoso formando assim o óxido de grafeno. O óxido de grafeno pode ser reduzido por processos térmicos [23, 24] ou químicos [25]. O resultado é um material semelhante ao grafeno, porém com imperfeições na rede causadas pela redução, denominado óxido de grafeno reduzido.

Outro processo de redução envolve a decomposição térmica de Carbetto de Silício ( $SiC$ ). Esse processo consiste em aquecer uma superfície de  $SiC$  em ultra alto vácuo até que o silício sublima e resulte em um crescimento epitaxial de camadas de grafeno. Esse processo se mostrou capaz de produzir amostras com uma a três camadas com características de transporte ideais para aplicação em dispositivos eletrônicos [26].

O crescimento de grafeno pode ser alcançado também por meio de deposição química a partir de fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD) sobre um substrato metálico. O processo consiste em provocar uma reação química entre um reagente gasoso (geralmente baseado em hidrocarbonetos) e uma superfície metálica que serve como catalisadora e substrato para produzir um filme de grafeno. Essa reação química pode ser provocada por meio de calor, luz ou descarga elétrica [27]. O tipo de reagente, o tempo de crescimento e o tipo de substrato são parâmetros que afetam a quantidade de camadas depositadas.

Comparando os métodos de síntese, o CVD com substrato de cobre é o que resulta em maiores amostras de grafeno [28]. Um trabalho publicado em 2010 reportou a síntese por

CVD em folhas de cobre e a transferência do grafeno para um substrato de polietileno tereftalato (PET) [4]. O método usado conseguiu produzir filmes de, predominantemente, monocamadas de grafeno com um tamanho de mais de 30 polegadas de diagonal como pode ser visto na Fig. 1.7.

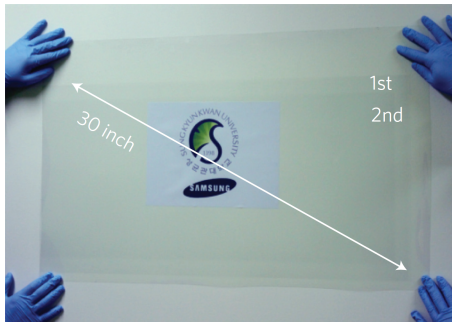


Figura 1.7: Multicamadas de grafeno de 30 polegadas de diagonal sobre uma folha de PET. As multicamadas foram transferidas para o substrato, uma camada por vez [4].

Embora seja um método eficiente para produção em larga escala, a qualidade do grafeno sintetizado por CVD ainda é inferior a de amostras sintetizadas por exfoliação mecânica. Mesmo assim, ainda apresenta propriedades físicas ideais para aplicações em eletrodos flexíveis e transparentes, por exemplo.

## 1.5 Materiais bidimensionais

A descoberta das propriedades únicas do grafeno impulsionou os estudos sobre materiais que, assim como o grafite, são compostos por camadas ligadas por forças de Van der Waals. A partir deles surgiram novos materiais com estruturas bidimensionais, entre eles estão, dicalcogenetos de metais de transição (como  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WSe_2$ ), alguns óxidos de metais de transição (como  $MoO_3$  e  $La_2CuO_4$ ) e o nitreto de boro hexagonal ( $h$ -BN) [29].

Desses, o nitreto de boro hexagonal se destaca por ter camadas com uma estrutura semelhante a do grafeno. Nessas camadas, os átomos de boro e nitrogênio se ligam por meio de orbitais hibridizados do tipo  $sp^2$  e se organizam em uma rede hexagonal. No entanto, diferente do grafeno, as mono-camadas de  $h$ -BN são semicondutores *wide-gap* onde o gap entre a banda de condução e a banda de valência é alto, com um valor de 5,971 eV [30].

Cristais bidimensionais também podem ser obtidos a partir de materiais em que as

camadas que o formam interagem mais intensamente através de ligações iônicas ou covalente. O óxido de zinco (ZnO) é um desses materiais. Ele é formado por camadas hexagonais que interagem através de ligação covalente entre orbitais hibridizados do tipo  $sp^3$ . Um estudo mostrou evidências de que filmes de duas camadas de ZnO crescidos em prata formam estruturas hexagonais semelhantes a estrutura do *h*-BN [31]. Outro estudo reporta o crescimento epitaxial controlado de uma monocamada hexagonal de ZnO sobre o grafeno [32].

No que diz respeito aos cristais bidimensionais compostos por um único tipo de átomo, vale citar o siliceno e o germaneno. Eles apresentam estrutura hexagonal, porém, diferente do grafeno, essa estrutura não é totalmente plana. Os átomos se organizam em “zig-zag” na direção perpendicular ao plano. Esse comportamento foi previsto teoricamente por cálculos de primeiros princípios em 1994 [33]. Um estudo posterior mostrou que a rede cristalina desses materiais é estável para um certo grau de distorção da rede hexagonal [34]. Além disso foi reportado, no mesmo trabalho, que a estrutura de bandas é semelhante a do grafeno onde há pontos em que a dispersão de energia é linear e os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa.

## 1.6 Impurezas no Grafeno

As impurezas em um metal ou semicondutor são responsáveis por mudanças drásticas em suas propriedades elétricas. Semicondutores com impurezas, por exemplo, tem sua densidade de portadores de carga alterada. Dependendo do tipo de impureza pode haver maior densidade de portadores de carga negativa, onde a condutividade é controlada por elétrons, ou maior densidade de portadores de carga positiva, onde a condutividade é controlada por buracos. Além disso, cristais metálicos dopados de metais de transição podem apresentar propriedade como magnetismo, supercondutividade, efeito Kondo, etc.

No grafeno a dopagem também afeta as características elétricas, tanto que esse fenômeno pode ser usado para detecção de adsorção de uma única molécula de gás em sua superfície. Em um estudo, F. Schedin et al. [35] mostrou que moléculas adsorvidas mudam a concentração local de portadores de carga no grafeno o que gera mudanças gradativas na resistência para cada molécula deposta. Assim, podem ser criados dispositivos capazes de detectar o evento em que uma molécula se prende ou desprende da superfície do grafeno.

Por outro lado, quando dopado com metais de transição, é observado o surgimento de momentos magnéticos localizados. No trabalho de M. Mandé et al. [36], além de outras características físicas, essa propriedade foi verificada por cálculos de primeiros princípios para todos os metais de transição  $3d$ ,  $4d$  e  $5d$ .

A influencia de impurezas no grafeno pode ser explicada, assim como nos metais, tanto através de teoria de espalhamento, como por correlações descritas pelo modelo de Anderson, onde essas bordagens revelam efeitos que não são vistos em metais [37]. A descrição de Anderson, por exemplo, consegue explicar as condições para a formação de momentos magnéticos localizados, e o grafeno apresenta condições diferentes das dos metais, ou seja, impurezas que não seriam magnéticas nos metais podem apresentar magnetização no grafeno [8].

Além disso o grafeno apresenta a vantagem de ser bidimensional o que facilita o controle da deposição de impurezas. Ao mesmo tempo, não é uma tarefa simples produzir materiais sem defeitos ou impurezas em suas redes principalmente em produções de grande escala. Portanto, é essencial o estudo dos fundamentos de impurezas nos materiais.

## 1.7 Motivação e Objetivo

Como foi visto, grafeno é um semicondutor de gap nulo, no entanto, para aplicações em transistores a ausência de gap faz com que, mesmo em temperatura ambiente, os efeitos térmicos atrapalhem as propriedades de transporte. Um trabalho, desenvolvido por H. O. Frota e J. M. Monteiro, relatou um aumento do gap do grafeno quando depositado em um substrato bidimensional “tipo grafeno” [38]. Nesse trabalho, foi proposto um substrato hexagonal descrito pelo hamiltoniano de *tight binding* do grafeno adicionado de um termo de repulsão coulombiana intra-sítio para cada sub-rede, onde os parâmetros da interação coulombiana são  $U_a$  e  $U_b$  para a sub-rede  $A$  e  $B$ , respectivamente. Observou-se que quando  $U_a \neq U_b$  surge uma quebra de simetria elétron buraco, ou seja, a banda de condução e a banda de valência não são simétricas como é visto na descrição de *tight binding* de primeiros vizinhos do grafeno. Os resultados mostram que, para  $U_b = 0$ , o gap entre as bandas aumenta em função do valor de  $U_a$  e depende também da razão  $t_{\perp}/t_{\parallel}$ , onde  $t_{\perp}$  é o parâmetro de hopping entre o substrato e o grafeno e  $t_{\parallel}$  é o parâmetro de hopping entre os primeiros vizinhos de cada monocamada. O modelo desse substrato é



descrito de forma detalhada na tese de doutorado de J. M. Monteiro [39].

Inspirado nesse modelo de substrato, o presente trabalho propõe um modelo para analisar a formação de momentos magnéticos em impurezas adsorvidas na rede tipo grafeno com interações de Hubbard locais. O modelo base utilizado para descrever as impurezas foi desenvolvido por Philip Warren Anderson em 1961 no artigo “Localized Magnetic States in Metals” [40]. Nesse trabalho, Anderson propôs um hamiltoniano simplificado para determinar as condições necessárias para a formação de momento magnético nas impurezas.

Trabalhos posteriores usaram esse método como base para descrever impurezas no grafeno [8, 41]. Neles, as interações com o grafeno se mostram importantes para definir a formação de momentos magnéticos localizados. Um artigo mais recente utilizou o modelo de Anderson para descrever duas impurezas adsorvidas em sub-redes diferentes do grafeno para calcular a taxa de tunelamento entre essas elas [42].

Visto isso, esse trabalho propõe um hamiltoniano que combina a descrição de uma rede tipo grafeno [38, 39] ao modelo de impurezas de Anderson [40], além de analisar a formação de momentos magnéticos em impurezas adsorvidas em uma rede tipo grafeno. Além do mais, a condutância da impureza será calculada para esse modelo.

## 1.8 Organização do Trabalho

O segundo capítulo trata sobre os modelos e técnicas matemáticas usados para descrever o sistema proposto e para calcular a média de ocupação e a condutância. O capítulo inicia com uma descrição da rede hexagonal do grafeno e de seu hamiltoniano de *tight binding*, além de calcular suas bandas de energia. Segue-se com o modelo de Hubbard de repulsão coulombiana entre elétrons do mesmo sítio da rede [43, 44, 45], e a aproximação de campo médio dessa interação coulombiana. Logo após, o modelo de Anderson para impurezas magnéticas é apresentado [40]. Depois, a condutância adimensional é calculada, através da aproximação de Kubo, para o hamiltoniano de um sistema de ponto quântico com interação de Hubbard. Em seguida, o método das funções de Green e da equação de movimento é demonstrado. Por fim, um teorema para funções de Green retardadas é apresentado para facilitar o cálculo da parte imaginária de determinadas funções.

No terceiro capítulo são expostos os modelos da rede tipo grafeno e de impureza

magnética na rede tipo grafeno, assim como a metodologia usada para encontrar as grandezas físicas escolhidas. Nesse capítulo serão calculados os números de ocupação dos elétrons em cada sub-rede por meio do método de função de Green retardada e da equação de movimento de operadores, e serão apresentados seus valores calculados numericamente. Em seguida, para o modelo de impureza na rede tipo grafeno, o hamiltoniano será resolvido por funções de Green retardadas e equações de movimento para encontrar a média do número de ocupação e a condutância na impureza. Os valores serão calculados por um algoritmo autoconsistente e apresentados em função do potencial químico para vários parâmetros diferentes do sistema, com o objetivo de analisar as condições necessárias para a formação de momento magnético e sua relação com a condutância.

# Capítulo 2

## Contextualização Teórica e Métodos Matemáticos

Neste capítulo são descritos os modelos e técnicas matemáticas usados no trabalho. Primeiro é apresentado o modelo de *tight binding* e as bandas de energia do grafeno na aproximação de primeiros vizinhos. A interação intra sítio de Hubbard e a aproximação de campo médio dessa interação são descritas. Segue-se com a descrição do modelo de Anderson para impurezas, utilizando também a aproximação de campo médio no termo de interação de Hubbard. Logo após, é deduzida a equação da condutância adimensional de um ponto quântico descrito pelo modelo de Anderson, onde a condutância é calculada através da fórmula de Kubo. O capítulo continua com a descrição das funções de Green e do método da equação de movimento usados para calcular as grandezas do modelo proposto. Por fim, é apresentado um teorema que auxilia o cálculo da parte imaginária de funções de Green retardadas e, conseqüentemente, a função espectral e a média do número de ocupação.

### 2.1 Modelo de *Tight Binding* do Grafeno

Em 1947 utilizou-se pela primeira vez a aproximação de *tight binding* [46] para descrever as características elétricas do grafeno. No artigo intitulado “*The Band Theory of Graphite*” [12], Philip R. Wallace usou esse método para descrever a estrutura de bandas e as zonas de Brillouin do grafite cristalino. Como primeira aproximação, Wallace considerou que as camadas do grafite (grafeno) não interagem entre si e a condução ocorria

somente no interior de cada uma delas, portanto, foi construído o hamiltoniano de *tight binding*, calculadas as bandas de energia e a condutividade do grafeno como etapa intermediária no cálculo das bandas do grafite. Para descrever o hamiltoniano de *tight binding* do grafeno primeiro é necessário caracterizar sua rede cristalina.

### 2.1.1 Rede Cristalina do Grafeno

O grafeno é um material composto unicamente por átomos de carbono. Nele os átomos de carbono encontram-se hibridizados na forma  $sp^2$ , onde os orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  são combinados para formar três orbitais híbridos enquanto o orbital  $p_z$  permanece inalterado e perpendicular aos outros orbitais como mostra a Fig. 2.1. Os orbitais  $sp^2$  são coplanares e estão separados por ângulos de  $120^\circ$  o que gera a estrutura hexagonal do grafeno. Os átomos de carbono se unem por ligações covalentes  $\sigma$  formadas entre os orbitais  $sp^2$  e ligações covalentes  $\pi$  formadas entre os orbitais  $p_z$ .

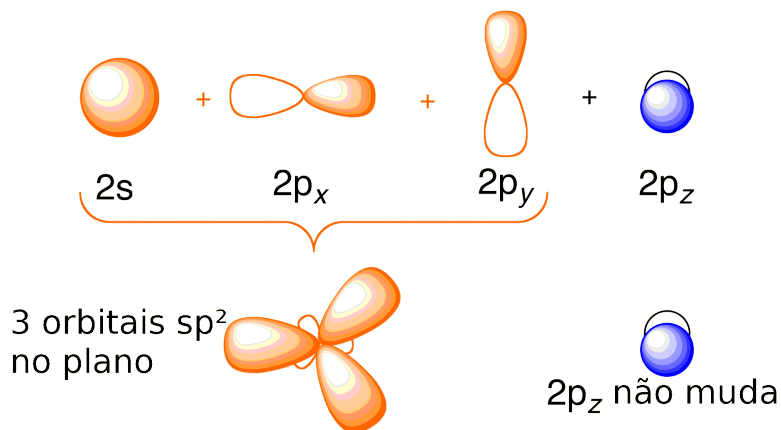


Figura 2.1: Os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  se combinam para formar os orbitais  $2sp^2$  e o orbital  $2p_z$  não muda. Adaptado de [5].

As ligações  $\pi$  são mais fracas por conta da orientação dos dos orbitais  $p_z$  e os elétrons desses orbitais estão fracamente ligados ao núcleo, o que facilita a movimentação desses elétrons pela rede. Pode-se dizer, por aproximação, que os elétrons dos orbitais  $p_z$  descrevem todas as características elétricas da rede.

A rede do grafeno, também chamada de favo de mel, não possui todas as simetrias de uma rede de Bravais, mas é composta por duas sub-redes triangulares sobrepostas e rotacionadas  $180^\circ$  uma em relação a outra como pode ser visto na Fig. 2.2. Nessa figura os átomos azuis são marcados como sub-rede  $A$  e os verdes como sub-rede  $B$ . Considerando-se uma base diatômica, a estrutura cristalina resultante adquire todas as simetrias de uma

rede de Bravais triangular. Um exemplo de base diatômica está representado na Fig. 2.2 como os dois átomos ligados por uma linha vermelha pontilhada.

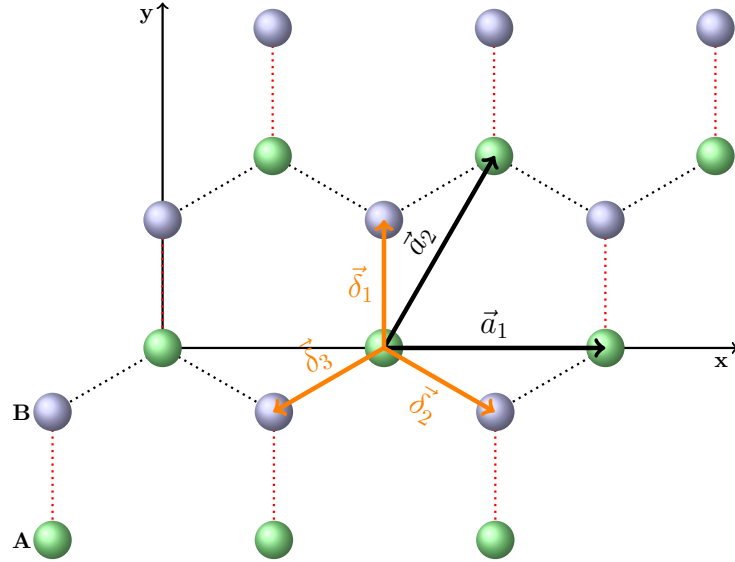


Figura 2.2: Estrutura de favo de mel do grafeno, onde a base da rede cristalina são os átomos ligados pela linha pontilhada vermelha. Átomos verdes pertencem a sub-rede  $A$  e átomos azuis pertencem a sub-rede  $B$ . Os vetores  $\vec{\delta}$  são relativos aos primeiros vizinhos dos átomos da sub-rede  $A$  e os vetores  $\vec{a}$  são os vetores primitivos da rede [6].

Qualquer ponto de uma rede de Bravais pode ser localizado por um vetor que seja combinação linear de dois vetores primitivos. Os vetores primitivos da rede triangular em questão podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3}a\hat{x} \quad (2.1a)$$

$$\vec{a}_2 = \sqrt{3}a \left( \frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y} \right), \quad (2.1b)$$

onde  $a$  é a distância entre os átomos de carbono mais próximos e vale, aproximadamente,  $1,42 \text{ \AA}$  [47].

Dado ponto da sub-rede  $A$ , os vetores  $\vec{\delta}_1$ ,  $\vec{\delta}_2$  e  $\vec{\delta}_3$  localizam seus vizinhos mais próximos. Os vetores relativos a um ponto da sub-rede  $A$  podem ser escritos como:

$$\vec{\delta}_1 = a\hat{y}, \quad (2.2a)$$

$$\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} \left( \sqrt{3}\hat{x} - \hat{y} \right), \quad (2.2b)$$

$$\vec{\delta}_3 = -\frac{a}{2} \left( \sqrt{3}\hat{x} + \hat{y} \right). \quad (2.2c)$$

O mesmo pode ser feito com pontos da sub-rede  $B$  e chega-se aos vetores relativos  $-\vec{\delta}_1$ ,  $-\vec{\delta}_2$  e  $-\vec{\delta}_3$ .

A descrição da rede no espaço recíproco também é necessária para esse trabalho. São utilizadas as equações convencionais [46] para encontrar os vetores primitivos da rede recíproca. Quando aplicadas aos vetores da rede direta (Eqs. (2.1a) e (2.1b)) essas equações resultam em:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{4\pi}{3a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} - \frac{1}{2} \hat{y} \right) \quad (2.3a)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = \frac{4\pi}{3a} \hat{y}. \quad (2.3b)$$

Assim como na rede direta, a rede recíproca é construída a partir de translações do tipo:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2, \quad (2.4)$$

onde  $h$  e  $k$  são números inteiros arbitrários. Dessa maneira, a rede recíproca assume a forma descrita na Fig. 2.3. A primeira zona de Brillouin está ilustrada como a linha tracejada vermelha na figura.

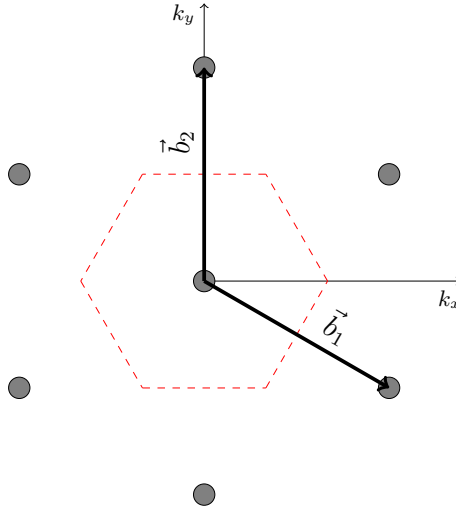


Figura 2.3: Rede recíproca da rede triangular. Os vetores  $\vec{b}$  são os vetores primitivos da rede recíproca. A linha tracejada vermelha é o contorno da primeira zona de Brillouin [6].

Assim são descritas a rede direta e a rede recíproca do grafeno que são necessárias na descrição do Hamiltoniano de *tight binding* do sistema.

## 2.1.2 Hamiltoniano de *Tight Binding* do Grafeno

Como visto anteriormente, os elétrons do orbital  $2p_z$  do carbono podem ser tomados como os responsáveis pelas características elétricas do grafeno. Portanto, esse modelo foca na descrição desses elétrons.

A aproximação de *tight binding* consiste em considerar que a função de onda cristalina não é tão diferente da função de onda atômica. Isso é consequência da ideia de que elétron está fortemente ligado ao núcleo, ou seja, são necessárias apenas algumas correções na função de onda de um átomo isolado para descrever a rede cristalina como um todo. Para o grafeno, a função de onda será uma combinação dos orbitais  $2p_z$  dos átomos de carbono isolados. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, basta considerar as interações com os vizinhos mais próximos.

Partindo do princípio variacional, a função de onda cristalina é escrita como combinação linear das funções de onda dos orbitais  $2p_z$  do átomo de carbono isolado da seguinte forma:

$$\psi = c_1\phi_A + c_2\phi_B, \quad (2.5)$$

onde  $\phi$  são funções de *tight binding* que satisfazem o teorema de Bloch, descritas para cada sub-rede. As funções de onda normalizadas são escritas como:

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_A)} \varphi(\vec{r}-\vec{R}_A), \quad (2.6a)$$

$$\phi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_B)} \varphi(\vec{r}-\vec{R}_B), \quad (2.6b)$$

onde  $N$  é o número de sítios da sub-rede e  $\varphi(\vec{r}-\vec{R}_i)$  é a autofunção do orbital  $2p_z$  de um átomo de carbono isolado e centrado em  $\vec{R}_i$ .

Nesse formalismo a energia é encontrada substituindo a Eq. (2.5) na equação de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi. \quad (2.7)$$

Um sistema de equações é encontrado se a Eq. (2.7) for multiplicada pelo lado esquerdo por  $\phi_A^*$  e  $\phi_B^*$  e integrada em seguida. Os orbitais  $2p_z$  de cada sub-rede não se sobrepõem, ou seja,  $\int \varphi^*(\vec{r}-\vec{R}_A)\varphi(\vec{r}-\vec{R}_B)d\vec{r} = 0$ . Lembrando que as funções  $\phi$  estão normalizadas,

ou seja,  $\int \phi_A^* \phi_A d\vec{r} = \int \phi_B^* \phi_B d\vec{r} = 1$ , esse sistema de equações pode ser escrito como:

$$(H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 = 0 \quad (2.8a)$$

$$H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0 \quad (2.8b)$$

A solubilidade do sistema é garantida quando o determinante,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.9)$$

Assim, a energia pode ser calculada através do determinante da Eq. (2.9), onde:

$$H_{11} = \frac{1}{N} \sum_{A',A} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_A - \vec{R}_{A'})} \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) H \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) d\vec{r} \quad (2.10a)$$

$$H_{22} = \frac{1}{N} \sum_{B',B} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_B - \vec{R}_{B'})} \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_{B'}) H \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B) d\vec{r} \quad (2.10b)$$

$$H_{12} = H_{21}^* = \frac{1}{N} \sum_{A,B} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B) d\vec{r} \quad (2.10c)$$

As integrais das Eqs. (2.10a) a (2.10c) são chamadas de integrais de *hopping* definidas como

$$t_{ij} = \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Esse hamiltoniano é escrito no formalismo de segunda quantização, omitindo interações entre orbitais mais distantes que segundos vizinhos, da seguinte forma:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}) - t' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + b_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma}). \quad (2.12)$$

Os operadores  $a_{i\sigma}^\dagger$  e  $a_{i\sigma}$  são os operadores criação e destruição da sub-rede  $A$ , respectivamente. Eles criam ou destroem um elétron no  $i$ -ésimo sítio da sub-rede  $A$  com spin  $\sigma$ . Do mesmo modo,  $b_{i\sigma}^\dagger$  e  $b_{i\sigma}$  representam os operadores criação e destruição da sub-rede  $B$ , respectivamente. O índice  $\langle ij \rangle$  do primeiro somatório indica que a soma será tomada somente para os sítios  $i$  e  $j$  que sejam primeiros vizinhos. Já o índice  $\langle\langle ij \rangle\rangle$  do segundo somatório indica que a soma será tomada somente para os sítios  $i$  e  $j$  que sejam segundos vizinhos.



A constante  $t$  é o parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos definido pela Eq. (2.11), no grafeno essa constante vale  $t = 2,8 \text{ eV}$  [48] e  $t'$  é o parâmetro de *hopping* entre os segundos vizinhos que, embora não seja bem conhecido, é menor que  $t$ . Um estudo experimental de capacitância resultou em um valor de aproximadamente  $t' = 0,3 \text{ eV}$  [49].

O primeiro termo do primeiro somatório representa a transição de um elétron do  $j$ -ésimo átomo da sub-rede  $B$  para o  $i$ -ésimo primeiro vizinho da sub-rede  $A$ , já que  $a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma}$  destrói um elétron no  $j$ -ésimo átomo da sub-rede  $B$  e cria um elétron no  $i$ -ésimo átomo da sub-rede  $A$  com o mesmo spin. O segundo termo do primeiro somatório representa a transição de um elétron do  $i$ -ésimo átomo da sub-rede  $A$  para o  $j$ -ésimo primeiro vizinho da sub-rede  $B$ , já que  $b_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$  destrói um elétron no  $i$ -ésimo átomo da sub-rede  $A$  e cria um no  $j$ -ésimo átomo da sub-rede  $B$ .

Seguindo a mesma lógica, o primeiro (segundo) termo do segundo somatório representa a transição de um elétron do  $j$ -ésimo átomo da sub-rede  $A$  ( $B$ ) para o  $i$ -ésimo segundo vizinho que é um átomo da sub-rede  $A$  ( $B$ ).

Para os objetivos deste trabalho, é suficiente considerar apenas a transição entre os primeiros vizinhos, ou seja,  $t' = 0$  assim como os parâmetros de *hopping* subsequentes. Portanto,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}), \quad (2.13)$$

é usado, em primeira aproximação, como o hamiltoniano de *tight binding* que descreve as características elétricas do grafeno.

O hamiltoniano pode ser escrito no espaço dos vetores de onda  $\vec{k}$  a partir das transformadas de Fourier discretas dos operadores criação de destruição dadas por:

$$a_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.14a)$$

$$a_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.14b)$$

$$b_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.14c)$$

$$b_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.14d)$$

Realizadas as substituições das Eqs. (2.14a) a (2.14d), a Eq. (2.13) se torna:

$$H = -t \sum_{\vec{k}\sigma} \left[ a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} \Phi(\vec{k}) + a_{\vec{k}\sigma} b_{\vec{k}\sigma}^\dagger \Phi^*(\vec{k}) \right], \quad (2.15)$$

onde a função  $\Phi(\vec{k})$  é definida como

$$\Phi(\vec{k}) = \sum_{l=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_l} = e^{iak_y} \left[ 1 + 2e^{-i\frac{3}{2}ak_y} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) \right], \quad (2.16)$$

e  $\vec{\delta}_l$  são os vetores relativos definidos nas Eqs. (2.2a) a (2.2c).

A Eq. (2.15) pode ser escrita em notação matricial como:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\vec{k}\sigma}^\dagger & \hat{b}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -t\Phi_{\vec{k}} \\ -t\Phi_{\vec{k}}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\vec{k}\sigma} \\ \hat{b}_{\vec{k}\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

As autoenergias do sistema são calculadas pela diagonalização da matriz quadrada:

$$H_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} 0 & -t\Phi_{\vec{k}} \\ -t\Phi_{\vec{k}}^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

e resulta nas seguintes autoenergias:

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm t |\Phi(\vec{k})| = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) \cos\left(\frac{3}{2}ak_y\right)}. \quad (2.19)$$

A equação acima descreve as bandas de energia do grafeno no modelo de *tight binding*. A forma das bandas é ilustrada na Fig. 2.4a, onde a banda de condução e a banda de valência se tocam nos pontos de Dirac, fazendo do grafeno um semicondutor de gap nulo. Nas proximidade dos pontos de Dirac, como mostra a Fig. 2.4b, a energia tem dependência linear com o módulo do vetor  $\vec{k}$  na forma  $\varepsilon_k = \pm v_F |\vec{k} - \vec{K}|$ , onde  $\vec{K}$  é o vetor que localiza um dos pontos de Dirac e  $v_F = \frac{3at}{2}$  (considerando  $\hbar = 1$ ) é a velocidade de Fermi.

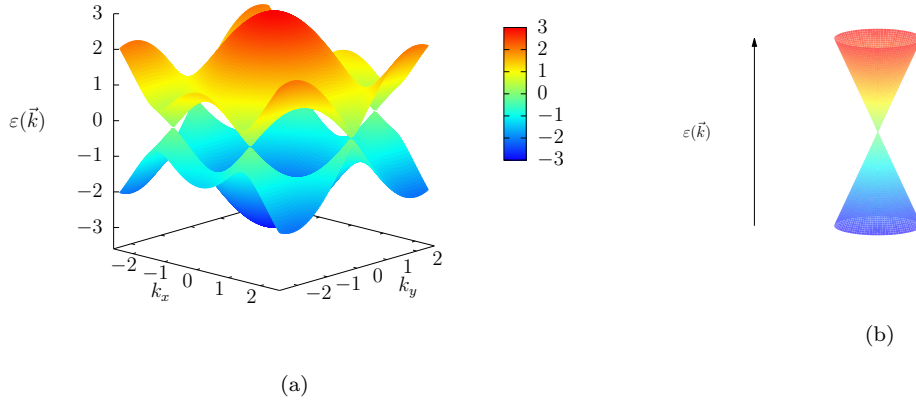


Figura 2.4: (a) Bandas de condução e valência do grafeno [6]. As bandas de energia se tocam em seis pontos do gráfico que coincidem com os vértices da primeira zona de Brillouin. Esses pontos são denominados pontos de Dirac. (b) As bandas de energia próximo aos pontos de Dirac onde a dispersão se torna linear .

## 2.2 Interação de Hubbard e Aproximação de Campo Médio

O modelo de Hubbard foi proposto no começo da década de 60 por três pesquisadores em estudos independentes. Martin Gutzwiller [43], Junjiro Kanamori [44] e John Hubbard [45] propuseram um hamiltoniano simplificado, com o objetivo de adicionar o efeito da correlação dos elétrons à descrição de *tight binding* dos cristais. Esse modelo foi proposto, a princípio, com o objetivo de representar os elétrons do orbital  $3d$  de metais de transição e de terras raras onde os elétrons do caroço mascaram a carga efetiva do núcleo, e a interação coulombiana entre elétrons do mesmo orbital se torna comparável à interação coulombiana entre o elétron e o núcleo. Embora simplificada, essa forma de descrever os sólidos consegue explicar a transição de fase condutor-isolante, comportamentos magnéticos e outras propriedades que não são descritas pelo modelo de elétrons não interagentes.

O hamiltoniano de Hubbard adiciona a interação coulombiana entre elétrons do mesmo orbital (e com spins contrários, conforme o princípio de exclusão de Pauli) ao hamiltoniano de elétrons livres, ou seja:

$$H = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad (2.20)$$

onde  $c_{i\sigma}^\dagger$  e  $c_{i\sigma}$  são os operadores criação e destruição,  $c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} = n_{i\sigma}$  é o operador número do estado  $i$  com spin  $\sigma$ . O primeiro termo da equação está relacionado à energia cinética do elétron livre no metal enquanto o segundo termo da equação, denominado termo de interação de Hubbard, é referente a repulsão coulombiana entre elétrons no  $i$ -ésimo sítio da rede com spins contrários. A constante  $U$  é a energia de repulsão coulombiana definida por:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi^*(\vec{r}' - \vec{R}_i) \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.21)$$

O termo de correlação eletrônica torna difícil resolver exatamente a Eq. (2.20). Para esse caso a aproximação de campo médio possibilita uma solução aproximada do problema.

## 2.2.1 Aproximação de Campo Médio

Em certos sistemas com interações complexas, como o descrito acima, uma boa aproximação pode ser obtida através de um tratamento onde as correlações não são adicionadas por completo. Isso significa considerar apenas o efeito médio das correlações, ou seja, a interação entre as partículas passa a ser descrita por um campo médio e o problema se torna um sistema de uma partícula. A teoria de campo médio gera resultados válidos para vários sistemas físicos como, por exemplo, a descrição do ferromagnetismo obtida pela aproximação de campo médio do modelo de Heisenberg de interações entre spins [7].

Essa aproximação equivale a considerar que o operador  $n_{i\sigma}$  difere do valor médio,  $\langle n_{i\sigma} \rangle$ , apenas por um valor pequeno,  $\Delta n_{i\sigma}$ . Matematicamente,  $n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle = \Delta n_{i\sigma}$  ou  $n_{i\sigma} = \langle n_{i\sigma} \rangle + \Delta n_{i\sigma}$ . Portanto, o operador do segundo somatório da Eq. (2.20) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} &= (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \Delta n_{i\uparrow})(\langle n_{i\downarrow} \rangle + \Delta n_{i\downarrow}) \\ &= \Delta n_{i\uparrow} \Delta n_{i\downarrow} + \langle n_{i\uparrow} \rangle \Delta n_{i\downarrow} + \langle n_{i\downarrow} \rangle \Delta n_{i\uparrow} + \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \\ &= \Delta n_{i\uparrow} \Delta n_{i\downarrow} + \sum_{\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde  $\bar{\sigma}$  é o spin oposto ao  $\sigma$ .

O termo  $\Delta n_{i\uparrow} \Delta n_{i\downarrow}$  da Eq. (2.22) pode ser desconsiderado já que  $\Delta n_{i\sigma}$  é um valor muito pequeno.

Pela aproximação de campo médio o hamiltoniano de Hubbard é escrito como:

$$H_{MF} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - U \sum_i \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle. \quad (2.23)$$

O último termo da Eq. (2.23) é uma constante que pode ser desconsiderada no restante dos cálculos, mas facilmente recuperada. Portanto, a interação coulombiana entre os elétrons do mesmo sítio pode ser descrita a partir do valor médio da ocupação de elétrons com spin contrário.

As autoenergias podem ser calculadas a partir da diagonalização do seguinte hamiltoniano:

$$\bar{H} = H_{MF} + U \sum_i \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle. \quad (2.24)$$

Esse hamiltoniano, portanto, descreve um modelo simples de elétrons correlacionados com interações de curto alcance por meio de uma aproximação de campo médio. Embora simples, a interação coulombiana de Hubbard consegue descrever o comportamento magnético dos materiais, as transições metal-isolante, supercondutividade, etc [50].

## 2.3 Modelo de Anderson para Impurezas Magnéticas

Há muito tempo se tem conhecimento experimental de que impurezas geram efeitos consideráveis nas propriedades dos metais. Um efeito em especial é a formação de momentos magnéticos localizados na impureza. Até 1961, as descrições de impurezas nos metais se baseavam em teoria de espalhamento onde, a impureza era considerada um centro espalhador. Embora pudesse explicar o efeito Kondo nos metais [51], esse tratamento era incapaz de descrever a magnetização que surge a partir de impurezas com fortes efeitos de correlação eletrônica, como ocorre em metais de transição. Para explicar esse fenômeno, Anderson propôs um hamiltoniano simplificado que considera, além do nível de energia da impureza, um termo de hibridização entre a impureza e o metal e a interação coulombiana entre os elétrons da impureza [40].

O modelo de Anderson consiste em uma impureza adsorvida em um mar de elétrons livres, como ilustra a Fig. 2.5. A impureza possui apenas um nível degenerado no estado do spin de energia  $\epsilon_f$ , com inclusão de uma energia de interação coulombiana  $U$  quando o estado está duplamente ocupado. Existe uma interação de hibridização,  $V_{\vec{k}f}$ , entre os

níveis do metal hospedeiro e o nível da impureza. A Fig. 2.5 mostra, para  $\epsilon_f > 0$ , como a ocupação da impureza depende o nível de Fermi  $\mu$ . De maneira aproximada, o orbital fica desocupado quando  $\mu < \epsilon_f$  (Fig. 2.5a) pois os elétrons não possuem energia suficiente para ocupar o orbital. Somente um elétron ocupa o orbital se  $\epsilon_f < \mu < 2\epsilon_f + U$  (Fig. 2.5b), pois a energia dos elétrons está abaixo da energia necessária para ocupar o estado duplamente. Por fim, para  $\mu > 2\epsilon_f + U$  o orbital pode ser duplamente ocupado.

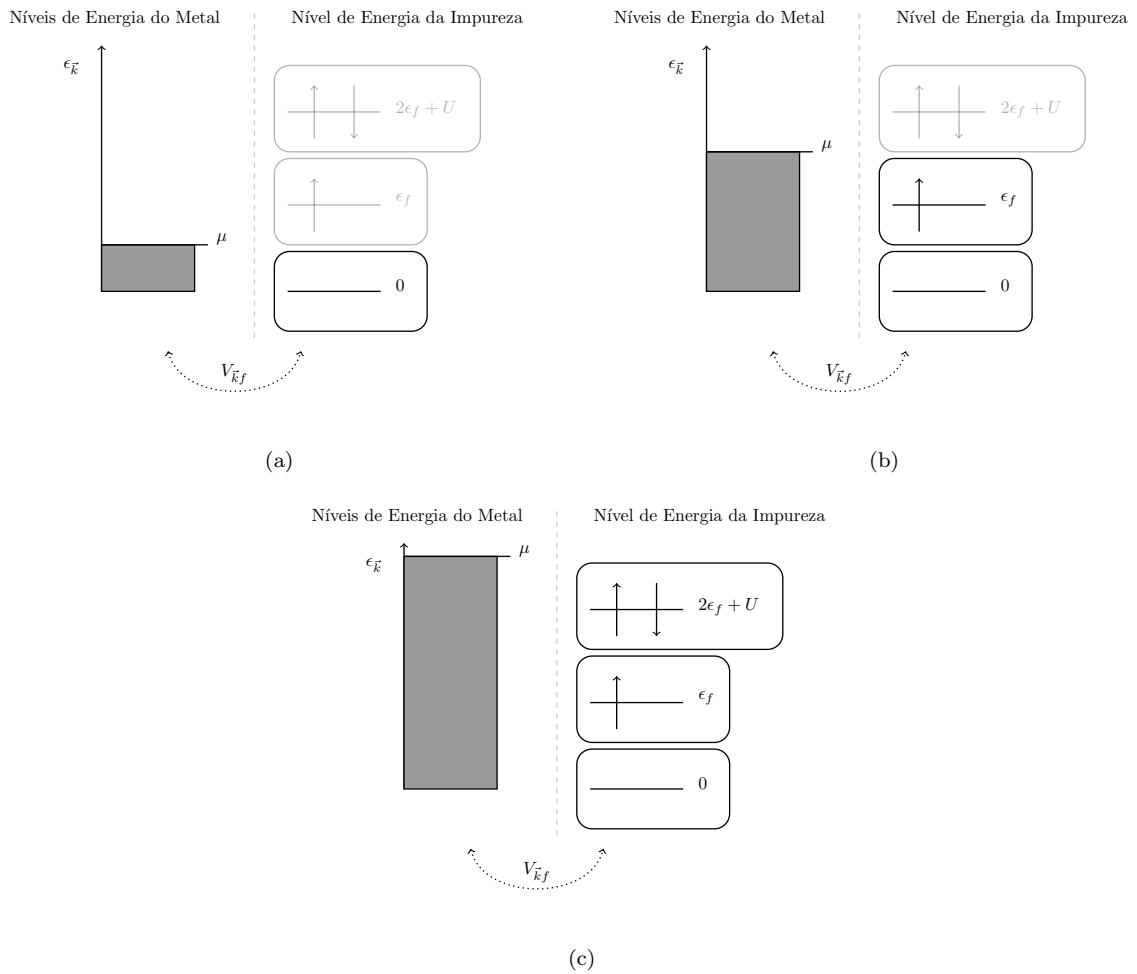


Figura 2.5: Modelo de Anderson para impurezas em um metal. Os níveis de energia ocupados do metal aparecem em cinza, onde  $\mu$  é o nível de Fermi. A interação de hibridização entre os níveis do metal e o nível da impureza é representada pelo parâmetro  $V_{\vec{k}f}$ . O nível de energia da impureza apresenta possibilidade de três estados: a) desocupado com energia  $0$ , b) singularmente ocupado com energia  $\epsilon_f$  ou c) duplamente ocupado com energia  $2\epsilon_f + U$ . O estado da impureza depende do valor de  $\mu$  por conta da hibridização.

O hamiltoniano do sistema é escrito como:

$$H = H_{lat} + H_U + H_f + H_V. \quad (2.25)$$

O primeiro termo é um hamiltoniano de elétrons livres do metal hospedeiro,  $H_{lat}$ , dado

por:

$$H_{lat} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}, \quad (2.26)$$

onde  $\epsilon_{\vec{k}}$  é a energia dos elétrons livres,  $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$  e  $c_{\vec{k}\sigma}$  são os operadores criação e destruição dos elétrons no metal, respectivamente.

O segundo termo,  $H_U$ , trata da repulsão coulombiana entre elétrons de spin contrário na impureza, escrito como:

$$H_U = U_f n_{f\uparrow} n_{f\downarrow}, \quad (2.27)$$

onde  $U_f$  é a energia coulombiana de repulsão entre os elétrons na impureza semelhante à Eq. (2.21) e  $n_{f\sigma} = f_\sigma^\dagger f_\sigma$  é o operador número, onde  $f_\sigma^\dagger$  e  $f_\sigma$  são os operadores criação e destruição do estado da impureza, respectivamente.

Como primeira aproximação, pode-se realizar uma aproximação de campo médio do termo  $n_{f\uparrow} n_{f\downarrow}$  como foi descrito anteriormente:

$$\bar{H}_U = U_f \sum_{\sigma} n_{f\sigma} \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle \quad (2.28)$$

A parte cinética dos elétrons da impureza é representada pelo operador  $H_f$ , definido como:

$$H_f = \sum_{\sigma} \epsilon_f f_\sigma^\dagger f_\sigma, \quad (2.29)$$

em que  $\epsilon_f$  é a energia do elétron da impureza.

Por fim,  $H_V$  é representa a hibridização entre os orbitais do metal e o orbital da impureza e pode ser escrito como

$$H_V = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{V_{\vec{k}f}}{\sqrt{N}} (f_\sigma^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_\sigma), \quad (2.30)$$

onde  $V_{\vec{k}f}$  é o parâmetro da interação de hibridização entre o estado  $\vec{k}$  do metal e o estado da impureza (por simplicidade, esse valor é definido como constante no decorrer dos cálculos, ou seja,  $V_{\vec{k}f} = V$  é independente do estado) e  $N$  é o número de pontos da rede. O termo de hibridização permite que os elétrons do metal hospedeiro possam interagir com o estado da impureza por um ganho de energia descrito pelo termo de Hubbard  $H_U$ , assim como permite que o elétron da impureza interaja com o mar de elétrons do metal. Essas interações permitem que os números médios de ocupação de spins contrários da

impureza não sejam necessariamente iguais, possibilitando então a formação de momento magnético.

A formação de momentos magnéticos fica diretamente ligada aos parâmetros  $U$ ,  $V$ , assim como ao nível de energia da impureza  $\epsilon_f$  e à superfície de Fermi do metal. Um caso limite, em que  $V$  é muito pequeno e  $U$  é muito grande, permite uma compreensão dos mecanismos que geram a magnetização. Por simplicidade considera-se a a energia da impureza  $\epsilon_f$  abaixo do nível de Fermi e  $\epsilon_f + U$  acima. Nesse caso, um elétron com spin arbitrário cai no nível de energia da impureza já que está abaixo do nível de Fermi. Agora devido à interação de Coulomb descrita por  $\bar{H}_U$  a energia do outro elétron da impureza será  $\epsilon_f + U$ , o que impossibilita a ocupação do nível, pois está acima do nível de Fermi. Assim, ocorrem casos em que há uma mudança no spin da impureza e o efeito médio desses processos faz com que  $\langle n_{f\uparrow} \rangle \neq \langle n_{f\downarrow} \rangle \neq 1/2$  e, portanto, haja magnetização.

## 2.4 Condutância de um Ponto Quântico

A equação da condutância de Kubo para um sistema de ponto quântico será usada para descrever a condutância adimensional de uma impureza adsorvida na rede tipo grafeno. O hamiltoniano de um ponto quântico (com interação de Hubbard) acoplado a dois eletrodos metálicos se resume, por uma simples rotação, ao hamiltoniano de Anderson para impurezas em metais, como será demonstrado em breve. O cálculo da condutância permitirá, posteriormente, analisar as condições necessárias para magnetização da impureza.

Para calcular a condutância de um ponto quântico será usado um sistema que consiste em um material (ponto quântico) ligado a dois eletrodos metálicos conforme ilustra a Fig. 2.6. Nesse sistema os eletrodos podem ser considerados como sistemas de elétrons não interagentes enquanto no ponto quântico pode existir uma interação entre os elétrons. Neste trabalho a interação será dada pela repulsão coulombiana como a interação de Hubbard e o hamiltoniano do ponto quântico será idêntico ao hamiltoniano da impureza do modelo de Anderson. Os eletrodos se conectam ao ponto por meio de hamiltonianos de tunelamento, assim, o sistema é descrito por:

$$H = H_L + H_R + H_{TR} + H_{TL} + H_D \quad (2.31)$$



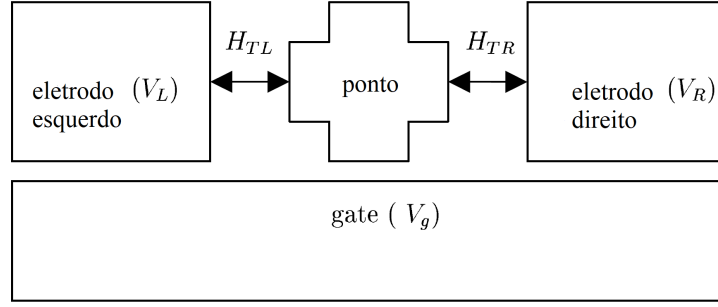


Figura 2.6: Esquema de um ponto quântico onde  $V_L$  é a tensão do eletrodo esquerdo e  $V_R$  é a tensão do eletrodo direito. O sistema é conectado pelos hamiltonianos de tunelamento  $H_{TL}$  e  $H_{TR}$  que descrevem o tunelamento de elétrons entre o eletrodo esquerdo e o ponto e entre o eletrodo direito e o ponto, respectivamente. Além disso é aplicada uma tensão de *gate* usada para mudar o potencial eletrostático do ponto quântico. Adaptado de [7].

onde  $H_L$  e  $H_R$  são os hamiltonianos que descrevem o eletrodo esquerdo e direito respectivamente, e são escritos como:

$$H_L = \sum_{\nu\sigma} \epsilon_\nu c_{\nu L\sigma}^\dagger c_{\nu L\sigma}, \quad (2.32a)$$

$$H_R = \sum_{\nu\sigma} \epsilon_\nu c_{\nu R\sigma}^\dagger c_{\nu R\sigma}, \quad (2.32b)$$

onde  $c_{\nu L(R)\sigma}^\dagger$  e  $c_{\nu L(R)\sigma}$  são os operadores criação e destruição de elétrons do eletrodo esquerdo (direito) no estado  $\nu$  e spin  $\sigma$ , e  $\epsilon_\nu$  é a energia no estado  $\nu$  considerada igual para ambos eletrodos com intuito de simplificar o sistema.

$H_{TL}$  e  $H_{TR}$  descrevem o tunelamento de elétrons entre o eletrodo esquerdo e o ponto e entre o eletrodo direito e o ponto respectivamente, escritos como:

$$H_{TL} = \sum_{\nu\sigma} (t_L c_{\nu L\sigma}^\dagger f_\sigma + t_L^* f_\sigma^\dagger c_{\nu L\sigma}), \quad (2.33a)$$

$$H_{TR} = \sum_{\nu\sigma} (t_R c_{\nu R\sigma}^\dagger f_\sigma + t_R^* f_\sigma^\dagger c_{\nu R\sigma}), \quad (2.33b)$$

onde  $f_\sigma^\dagger$  e  $f_\sigma$  são os operadores criação e destruição de elétrons do ponto quântico com spin  $\sigma$  e  $t_{L(R)}$  é o parâmetro de tunelamento entre o eletrodo esquerdo (direito) e o ponto quântico considerado independente do estado  $\nu$  e do spin visando simplificar o problema.

Como foi dito, o hamiltoniano do ponto quântico,  $H_D$ , tem uma parte que descreve a energia cinética do elétron e outra que descreve a interação coulombiana de repulsão

entre elétrons do ponto, escrito como:

$$H_D = \sum_{\sigma} \epsilon_d f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + U n_{d\downarrow} n_{d\uparrow}, \quad (2.34)$$

onde  $n_{d\sigma} = f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$  é o operador número do ponto com spin  $\sigma$  e  $U$  é o parâmetro de repulsão coulombiana definido na Eq. (2.21).

Através de uma simples rotação no espaço dos operadores  $L$  e  $R$  dada por:

$$\begin{pmatrix} c_{\nu_e\sigma} \\ c_{\nu_o\sigma} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{|t_L|^2 + |t_R|^2}} \begin{pmatrix} t_L^* & t_R^* \\ -t_R & t_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\nu_L\sigma} \\ c_{\nu_R\sigma} \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

onde  $c_{\nu_e\sigma}$  e  $c_{\nu_o\sigma}$  são os operadores rotacionados, os hamiltonianos do sistema se tornam:

$$H_{LR} = H_L + H_R = \sum_{\nu} \begin{pmatrix} c_{\nu_e\sigma}^{\dagger} & c_{\nu_o\sigma}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{\nu} & 0 \\ 0 & \epsilon_{\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\nu_e\sigma} \\ c_{\nu_o\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

e

$$H_T = H_{TL} + H_{TR} = \sum_{\nu\sigma} \sqrt{|t_L|^2 + |t_R|^2} (c_{\nu_e\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + f_{\sigma}^{\dagger} c_{\nu_e\sigma}). \quad (2.37)$$

Essa rotação faz com que o hamiltoniano de tunelamento passe a depender apenas de um operador rotacionado e se resume ao modelo de Anderson para impurezas.

Para calcular a condutância,  $G$ , será usada a fórmula de Kubo escrita no espaço das frequências como [7]:

$$G = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{ie^2}{\omega} C_{II}^R(\omega), \quad (2.38)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $C_{II}^R$  é a função retardada de correlação corrente-corrente definida através do operador corrente  $I$  por meio da equação:

$$C_{II}^R(t - t') = -i\theta(t - t') \langle [I(t), I(t')] \rangle \quad (2.39)$$

Para o sistema em consideração o operador corrente,  $I$ , pode ser escrito como combinação linear dos operadores corrente  $I_L$  e  $I_R$  dos eletrodos esquerdo e direito respectivamente. O operador corrente por definição é a derivada temporal do operador número, ou seja:

$$I_{L(R)} = \partial_t n_{L(R)\sigma} \quad (2.40)$$

A derivada do operador número pode ser obtida através da equação de movimento Eq. (2.53) e com isso os operadores corrente são escritos como:

$$I_L = i \sum_{\nu} (t_L c_{\nu_L \sigma}^{\dagger} f_{\sigma} - t_L^* f_{\sigma}^{\dagger} c_{\nu_L \sigma}), \quad (2.41a)$$

$$I_R = i \sum_{\nu} (t_R c_{\nu_R \sigma}^{\dagger} f_{\sigma} - t_R^* f_{\sigma}^{\dagger} c_{\nu_R \sigma}) \quad (2.41b)$$

O operador corrente  $I$  pode ser equivalente ao operador  $I_L$  ou ao operador  $I_R$  ou a uma combinação linear desses dois operadores. Uma combinação conveniente é:

$$I = \frac{|t_R|^2}{|t_L|^2 + |t_R|^2} I_L + \frac{|t_L|^2}{|t_L|^2 + |t_R|^2} I_R \quad (2.42)$$

De posse das Eqs. (2.39) e (2.42) a condutância pode ser calculada pela Eq. (2.38), e após extensas manipulações [7] pode ser escrita no domínio das frequências como (retomando  $\hbar$ ):

$$G = \frac{2\pi e^2 \rho}{\hbar} \frac{|t_L|^2 |t_R|^2}{|t_L|^2 + |t_R|^2} \sum_{\sigma} \int d\omega \left( -\frac{\partial n_F(\omega)}{\partial \omega} \right) A(f_{\sigma}, \omega), \quad (2.43)$$

onde  $\rho$  é a densidade de estados e  $n_F(\omega)$  é a distribuição de Fermi-Dirac no espaço das frequências, definida como:

$$n_F(\omega) = \frac{1}{e^{(\omega - \mu)\beta} + 1}, \quad (2.44)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico,  $\beta = \frac{1}{K_B T}$ ,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

A condutância adimensional é escrita como:

$$\frac{G}{G_0} = \sum_{\sigma} \int \left( -\frac{\partial n_F(\omega)}{\partial \omega} \right) A(f_{\sigma}, \omega) d\omega, \quad (2.45)$$

onde  $G_0 = \frac{2\pi e^2 \rho}{\hbar} \frac{|t_L|^2 |t_R|^2}{|t_L|^2 + |t_R|^2}$  é uma constante, com dimensão de condutância, relacionada aos parâmetros de tunelamento e à densidade de estados. Esse resultado é extremamente útil pois mostra que a condutância só depende da função espectral do ponto quântico. A Eq. (2.45) será utilizada como aproximação para calcular o comportamento qualitativo da condutância de uma impureza do modelo de Anderson.

## 2.5 Funções de Green

O método de funções de Green foi concebido por George Green em 1828 em seu principal trabalho “*An essay on the application of mathematical analysis to the theories of electricity and magnetism*” [52]. Nele, Green deriva o teorema de Green e o aplica, com uso de funções de Green, à problemas de eletrostática. É atribuído a Willian Thompson (Lord Kelvin) o redescobrimento do trabalho de Green, sua republicação entre 1850 e 1854 e, conseqüentemente, sua divulgação no meio acadêmico [53]. Para determinadas condições iniciais como, por exemplo, um tempo  $t_0$  inicial, funções de Green descrevem a evolução do sistema para um tempo  $t'$  como resposta a um “impulso” de um operador diferencial linear no tempo  $t_0$ . O efeito contínuo do operador pode ser tratado como uma seqüência de impulsos, assim, a evolução do sistema é dada a partir da soma do efeito de todos os impulsos entre  $t_0$  e  $t$ .

De modo geral as funções de Green são ferramentas poderosas que proporcionam uma maneira prática e, em certos casos, mais eficiente de resolver equações que envolvem operadores diferenciais complexos. Para funções de Green “clássicas”, o método de solução consiste em associar uma função  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  a um operador  $\mathcal{L}_{\vec{r}}$ , tal que a seguinte equação seja satisfeita:

$$\mathcal{L}_{\vec{r}}G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.46)$$

Dada uma equação em que o operador  $\mathcal{L}_{\vec{r}}$  opera em uma função qualquer  $\psi(\vec{r})$  resultando em uma função conhecida  $\phi(\vec{r})$ , isto é:

$$\mathcal{L}_{\vec{r}}\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}), \quad (2.47)$$

a função  $\psi(\vec{r})$  é calculada através de:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}')\phi(\vec{r}'), \quad (2.48)$$

onde  $\psi_0(\vec{r})$  é uma função tal que  $\mathcal{L}_{\vec{r}}\psi_0(\vec{r}) = 0$ .

Se  $\mathcal{L}_{\vec{r}}$  for aplicado em ambos os lados da Eq. (2.48), obtém-se a Eq. (2.47), comprovando assim a relação. E portanto,  $\psi(\vec{r})$  é encontrada através de  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  que por sua vez pode ser encontrado pela Eq. (2.46). Assim, o método se torna conveniente quando a solução da Eq. (2.46) é mais simples que solução da Eq. (2.47).

Em sistemas de muitos corpos, o método das funções de Green segue o mesmo princípio, onde é associada uma função de Green a um operador do sistema. Existem várias maneiras diferentes de se definir uma função de Green de uma partícula em um sistema de muitos corpos [54]. Um exemplo é a função de Green retardadas  $G^R$  definida, na base  $|\vec{k}\rangle$ , como [7]

$$G^R(\vec{k}\sigma t, \vec{k}'\sigma' t') = -i\theta(t - t') \left\langle \left[ a_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger(t') \right]_{B,F} \right\rangle, \quad (2.49)$$

onde  $\sigma$  representa o spin,  $\theta$  é a função degrau de Heaviside,  $a_{\vec{k}\sigma}(t) = e^{iHt} a_{\vec{k}\sigma} e^{-iHt}$  é o operador destruição na representação de Heisenberg (as contas são feitas considerando  $\hbar = 1$  a não ser que se diga o contrário). Os índices  $B$  e  $F$  do colchete  $[\dots]_{B,F}$  são referentes a Bósons ou Férmions, e indicam que o colchete representará um comutador ou um anti-comutador, respectivamente. O *bracket*  $\langle \dots \rangle$  indica a média no ensemble determinado.

A função da Eq. (2.49) também é chamada de propagadora, pois ela retorna a amplitude de probabilidade de uma partícula, que está no estado  $\vec{k}'$  em um tempo  $t'$ , propagar para o estado  $\vec{k}$  em um tempo  $t$ . A função retardada recebe esse nome, pois trata casos onde  $t > t'$ . Embora não possuam todas as informações contidas na função de onda, as funções de Green ainda carregam parte dessas informações e podem ser usadas para descrever algumas propriedades do sistema. A função de Green retardada será usada, pois está relacionada com a função espectral do sistema de acordo com a seguinte equação no espaço das frequências[7]:

$$A(\vec{k}\sigma, t, t') = -2\text{Im}G^R(\vec{k}, \omega). \quad (2.50)$$

A função espectral, por sua vez, carrega informação de várias grandezas relevantes do sistema. Um exemplo é o número médio de ocupação dado por

$$\langle n_{a_{\vec{k}\sigma}} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int A(\vec{k}\sigma, \omega) n_F(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im}G^R(\vec{k}, \omega) n_F(\omega), \quad (2.51)$$

onde  $n_F$  é a distribuição de Fermi-Dirac definida na Eq. (2.44).

Desse modo as funções de Green retardadas são usadas para calcular as propriedades relevantes ao modelo proposto pelo presente trabalho.

### 2.5.1 Equação de movimento

O método da equação de movimento consiste no seguinte procedimento. Deriva-se a Eq. (2.49) em relação a  $t$  para obter:

$$i\partial_t G^R(\vec{k}, \sigma t, \sigma' t') = \delta(t - t') \left\langle \left[ a_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}\sigma'}^\dagger(t') \right]_{B,F} \right\rangle - i\theta(t - t') \left\langle \left[ i\partial_t a_{\vec{k}\sigma}, a_{\vec{k}\sigma'}^\dagger(t') \right]_{B,F} \right\rangle \quad (2.52)$$

A derivada do operador  $a_{\vec{k}\sigma}(t)$  em relação ao tempo é obtida através da equação de movimento do operador, dada por,

$$i\partial_t a_{\vec{k}\sigma} = -[H, a_{\vec{k}\sigma}], \quad (2.53)$$

Assim a equação Eq. (2.52) pode ser desenvolvida com auxílio das regras de comutação e anti-comutação (no caso de férmions) dos operadores envolvidos na Eq. (2.53). Para isso, é importante lembrar das relações de anti-comutação dos operadores fermiônicos:

$$\{c_k, d_{k'}\} = 0, \quad \{c_k^\dagger, d_{k'}^\dagger\} = 0, \quad \{c_k, d_{k'}^\dagger\} = 0, \quad \{c_k, c_{k'}^\dagger\} = \delta_{k,k'}. \quad (2.54)$$

O comutador da Eq. (2.53) pode resultar em um operador diferente de  $a_{\vec{k}\sigma}$  e quando substituído na Eq. (2.52) surge na equação uma nova função de Green. Esse método é repetido para o restante dos operadores envolvidos até que se tenha um conjunto de equações acopladas que quando resolvidas retornam a função  $G^R(\vec{k}, \sigma t, \sigma' t')$  desejada. O processo será melhor exemplificado no próximo capítulo para a função de Green do hamiltoniano da rede tipo grafeno.

## 2.6 Teorema para funções retardadas de Green

A função espectral e a média do número de ocupação dependem de uma integral da parte imaginária da função de Green como pode ser visto nas Eqs. (2.50) e (2.51). Essa tarefa pode ser muito árdua para certas funções. Tendo isso em vista, Joziano R. de M. Monteiro propôs, em sua tese de doutorado [39], um teorema que facilita esse cálculo para funções de Green que obedecem determinadas relações.

Esse teorema será de grande ajuda no cálculo do número médio de ocupação e da

função espectral para modelo proposto pelo presente trabalho. Aqui ele será descrito da maneira como foi concebido.

**Teorema 2.6.1** *Seja  $G^R(p_\nu, \omega) \in \mathbb{C}$  a função de Green retardada diagonal no estado  $\nu$ , associada ao operador  $p$ , escrita no domínio da frequência como:*

$$G^R(p_\nu, \omega) = \frac{\Lambda_1(p_\nu, \omega) + i\eta\Lambda_2(p_\nu, \omega)}{\Lambda_3(p_\nu, \omega) + i\eta\Lambda_4(p_\nu, \omega)} \quad (2.55)$$

com  $\Lambda_4(p_\nu, \omega) \neq 0$ , de modo que

$$\Lambda_2(p_\nu, \omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_1(p_\nu, \omega) \quad (2.56a)$$

$$\Lambda_4(p_\nu, \omega) = \frac{d}{d\omega}\Lambda_3(p_\nu, \omega) \quad (2.56b)$$

onde  $i$  é a unidade imaginária,  $\eta$  é um número infinitesimal e  $\Lambda_j(p_\nu, \omega) \in \mathfrak{R}$  são funções diferenciáveis, com  $j = \{1, 2, 3, 4\}$ .

Sejam  $\omega_l = \{\omega_1, \dots, \omega_N\}$  as raízes de  $\Lambda_3(p_\nu, \omega) = 0$ .

Se  $\Lambda_4(p_\nu, \omega_l) \neq 0$ , então a parte imaginária, a função espectral e o número de ocupação associados a  $G^R(p_\nu, \omega)$  ficam determinados, respectivamente, por:

$$\text{Im } G^R(p_\nu, \omega) = -\pi \frac{\Lambda_1(p_\nu, \omega)}{\Lambda_4(p_\nu, \omega)} \sum_l \delta(\omega - \omega_l), \quad (2.57a)$$

$$A(p_\nu, \omega) = 2\pi \frac{\Lambda_1(p_\nu, \omega)}{\Lambda_4(p_\nu, \omega)} \sum_l \delta(\omega - \omega_l), \quad (2.57b)$$

$$\langle n_{p\nu} \rangle = \sum_l n_F(\omega_l) \frac{\Lambda_1(p_\nu, \omega_l)}{\Lambda_4(p_\nu, \omega_l)}, \quad (2.57c)$$

onde  $n_F(\omega_l)$  é a função de Fermi-Dirac.

Assim, as Eqs. (2.57a) a (2.57c) facilitam o cálculo da parte imaginária da função de Green e, conseqüentemente, da função espectral e o número médio de ocupação, contanto que sejam satisfeitas as condições (2.56).

## Capítulo 3

# Impureza na Rede Tipo Grafeno

Impurezas são responsáveis por mudar as propriedades físicas de um material, em especial, átomos de metais de transição podem promover, em determinadas condições, formação de momentos magnéticos localizados quando adsorvidos em metais e até mesmo no grafeno [40, 8]. Visto isso, um modelo de impurezas magnéticas em uma rede tipo grafeno é descrito para que as condições de formação de momento magnético sejam analisadas.

Primeiramente, a rede tipo grafeno é apresentada e as bandas de energia e o número médio de ocupação de cada sub-rede são calculados. A ocupação é encontrada pelo método das funções de Green e da equação de movimento, descritos no capítulo anterior. Em seguida será apresentado o hamiltoniano proposto de impurezas magnéticas adsorvidas na rede tipo grafeno, onde o procedimento a ser tomado resume-se em utilizar o modelo de Anderson de impurezas em metais [40] e interação de Hubbard [45, 43, 44] aplicados à rede tipo grafeno descrita. A partir desse modelo serão utilizadas as equações de Green retardadas, definidas anteriormente, para encontrar a função espectral. Esta, por sua vez, contém várias informações relevantes do sistema, como a média de ocupação de elétrons com spin up e down. A média de ocupações será calculada através de um algoritmo auto-consistente e assim pode ser confirmada a formação de momentos magnéticos localizados. Por fim, será calculada a condutância adimensional segundo a aproximação de Kubo para um sistema de ponto quântico, descrita no capítulo anterior. Os valores serão calculados numericamente e apresentados em função do potencial químico.



## 3.1 Rede Tipo Grafeno

A interação coulombiana de Hubbard entre elétrons do mesmo orbital mostra-se muito relevante na descrição das propriedades da rede favo de mel do grafeno [55]. Um estudo teórico mostrou, usando simulação de Monte Carlo quântica, a influência do valor de  $U$  na transição entre semi-metal e isolante da rede hexagonal bidimensional semiocupada em temperatura nula [56]. O valor da interação coulombiana efetiva para o grafeno foi obtido através de cálculos de primeiros princípios em um estudo de 2011 [57]. Nesse estudo, de T. O. Wehling et al., foram calculados os valores da interação coulombiana entre elétrons do mesmo sítio, de primeiros, segundos e terceiros vizinhos. O valor calculado da repulsão coulombiana local efetiva é de  $U = 9,3 \text{ eV}$ .

A interação de Hubbard também é usada para descrever a rede favo de mel heterogênea, onde as interações são diferentes para cada sub-rede e há uma quebra de simetria. Um estudo de teoria do funcional de densidade (DFT) mostrou que as interações de Hubbard são responsáveis por aumentar o gap das bandas de energia do g-ZnO (ZnO bidimensional com rede hexagonal tipo grafeno) [58].

A rede tipo grafeno, apresentada neste trabalho, leva em consideração a interação de Hubbard local com parâmetros diferentes para cada sub-rede. O modelo em questão foi usado por Joziano R. M. Monteiro e Hidemberg O. Frota, no artigo que motivou o presente trabalho [38] e na tese de doutorado de Joziano R. M. Monteiro [39] onde a rede tipo grafeno é analisada em detalhe. O modelo citado consiste em adicionar ao hamiltoniano de *tight binding* do grafeno [12], o termo de interação de Hubbard [45]. Os procedimentos desta, e das demais seções relacionadas, são baseados na metodologia de dois dos estudos citados [38, 39].

### 3.1.1 Hamiltoniano da Rede Tipo Grafeno

Com intuito de incluir a interação coulombiana entre os elétrons do mesmo estado na descrição do sistema, pode-se adicionar a interação de Hubbard (o segundo termo da Eq. (2.20)) ao hamiltoniano de *tight binding* do grafeno (Eq. (2.12)) e resulta em:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}) + U_a \sum_i n_{ai\uparrow} n_{ai\downarrow} + U_b \sum_i n_{bi\uparrow} n_{bi\downarrow} \quad (3.1)$$

onde  $n_{ai\sigma}$  e  $n_{bi\sigma}$  são os operadores número do  $i$ -ésimo sítio da sub-rede  $A$  e  $B$  respectivamente e  $\sigma$  é o spin.

De posse do hamiltoniano do sistema pode-se encontrar as autoenergias, para isso a Eq. (3.1) é escrita no espaço dos vetores  $\vec{k}$  por meio das transformações descritas nas Eqs. (2.14a) a (2.14d), e se torna:

$$H = -t \sum_{\vec{k}\sigma} \left[ a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} \Phi(\vec{k}) + a_{\vec{k}\sigma} b_{\vec{k}\sigma}^\dagger \Phi^*(\vec{k}) \right] + U_a \sum_{\vec{k}} n_{a\vec{k}\uparrow} n_{a\vec{k}\downarrow} + U_b \sum_{\vec{k}} n_{b\vec{k}\uparrow} n_{b\vec{k}\downarrow}, \quad (3.2)$$

onde a função  $\Phi(\vec{k})$  é definida pela Eq. (2.16).

A aproximação de campo médio acima é escrita, conforme a Eq. (2.24), da seguinte forma:

$$\bar{H} = -t \sum_{\vec{k}\sigma} \left[ a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} \Phi(\vec{k}) + a_{\vec{k}\sigma} b_{\vec{k}\sigma}^\dagger \Phi^*(\vec{k}) \right] + U_a \sum_{\vec{k}\sigma} n_{a\vec{k}\sigma} \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle + U_b \sum_{\vec{k}\sigma} n_{b\vec{k}\sigma} \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle. \quad (3.3)$$

No grafeno as constantes  $U_a$  e  $U_b$  tem o mesmo valor, já que as sub-redes são idênticas. No entanto, na rede tipo grafeno proposta, esses termos são diferentes e fazem com que essa simetria seja quebrada. Desse modo a Eq. (3.3) descreve uma rede hexagonal semelhante a do grafeno, porém com termos distintos de interação coulombiana na aproximação de campo médio.

O hamiltoniano da Eq. (3.3) pode ser escrito como um produto de matrizes, da seguinte forma

$$\bar{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger & b_{\vec{k}\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle & -t\Phi_{\vec{k}} \\ -t\Phi_{\vec{k}}^* & U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}\sigma} \\ b_{\vec{k}\sigma} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Essa descrição é extremamente útil, pois as autoenergias são encontradas ao diagonalizar a seguinte matriz:

$$H_{\vec{k}\sigma} = \begin{pmatrix} U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle & -t\Phi_{\vec{k}} \\ -t\Phi_{\vec{k}}^* & U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Os autovalores são encontrados a partir das raízes do determinante:

$$\begin{vmatrix} U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \varepsilon & -t\Phi_{\vec{k}} \\ -t\Phi_{\vec{k}}^* & U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (3.6)$$

o que resulta nos valores de energia:

$$\varepsilon_{\sigma}^{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} [U_a \langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle + U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle] \pm \frac{1}{2} \sqrt{[U_a \langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle]^2 + 4t^2 |\Phi_{\vec{k}}|^2}. \quad (3.7)$$

A equação acima descreve a relação de dispersão da rede tipo grafeno. Diferente da descrição da Eq. (2.19), a energia passa a depender dos parâmetros  $U_a$  e  $U_b$  assim como da média do número de ocupação de cada sub-rede. Quando  $U_a = U_b = 0$ , a equação descreve a relação de dispersão do modelo de *tight binding* do grafeno onde  $\varepsilon^{\pm}(\vec{k}) = \pm |t\Phi_{\vec{k}}|$  (2.19). Quando  $U_a = U_b = U$  a rede é homogênea e pode descrever o grafeno, nesse caso as ocupações devem ser iguais e constantes, em virtude da simetria da rede. A energia se torna  $\varepsilon_{\sigma}^{\pm}(\vec{k}) = U \langle n \rangle \pm t |\Phi_{\vec{k}}|$  e se diferencia do modelo de *tight binding* apenas por um deslocamento equivalente à constante de interação coulombiana,  $U \langle n \rangle$ . Nos pontos de Dirac, o valor de  $t|\Phi_{\vec{k}}| = 0$  e a energia depende apenas dos parâmetros  $U_a$ ,  $U_b$  e do comportamento de  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle$  nesses valores de  $\vec{k}$ . Para calcular as autoenergias, são necessários os valores de  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle$  que, por sua vez, são encontrados pela Eq. (2.51) a partir da função de Green retardada dos operadores  $a_{\vec{k}\sigma}$  e  $b_{\vec{k}\sigma}$ .

### 3.1.2 Funções de Green do Hamiltoniano da Rede Tipo Grafeno

As médias do número de ocupação das sub-redes são encontradas a partir da função de Green retardada conforme é definido na Eq. (2.51). A técnica da equação de movimento e o Teorema 2.6.1, descritos no capítulo anterior, serão usados para calcular a parte imaginária da função de Green do sistema, e, conseqüentemente, as ocupações médias de cada sub-rede.

As funções de Green retardadas dos operadores de cada sub-rede são definidas para o hamiltoniano da Eq. (3.3) conforme a definição da Eq. (2.49), o que resulta em:

$$G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t - t') = -i\theta(t - t') \left\langle \left\{ a_{k\sigma}(t), a_{k\sigma}^{\dagger}(t') \right\} \right\rangle \quad (3.8a)$$

$$G^R(b_{\vec{k}\sigma}, t - t') = -i\theta(t - t') \left\langle \left\{ b_{k\sigma}(t), b_{k\sigma}^{\dagger}(t') \right\} \right\rangle. \quad (3.8b)$$

Como descrito anteriormente, deriva-se a Eq. (3.8a) para encontrar:

$$\begin{aligned}
i\partial_t G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t-t') &= \delta(t-t') \left\langle \left\{ a_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}\sigma}^\dagger(t') \right\} \right\rangle - i\theta(t-t') \left\langle \left\{ i\partial_t a_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}\sigma}^\dagger(t') \right\} \right\rangle \\
&= \delta(t-t') - i\theta(t-t') \left\langle \left\{ -[\bar{H}, a_{\vec{k}\sigma}], a_{\vec{k}\sigma}^\dagger(t') \right\} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.9}$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (3.9) só apresenta valores não nulos quando  $t = t'$ . Nesse caso o anti-comutador vale  $\left\{ a_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}\sigma}^\dagger(t) \right\} = 1$ , devido às relações de anti-comutação de operadores fermiônicos (2.54). No segundo termo, a derivada temporal do operador é calculada pela equação de movimento conforme a Eq. (2.53).

Usando o hamiltoniano da Eq. (3.2), pode-se calcular o comutador da Eq. (3.9):

$$\begin{aligned}
[\bar{H}, a_{\vec{k}\sigma}] &= -t \sum_{\vec{k}'\sigma'} \Phi_{\vec{k}'} \left[ a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] - t \sum_{\vec{k}'\sigma'} \Phi_{\vec{k}'}^* \left[ b_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger a_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] \\
&\quad + \sum_{\vec{k}'\sigma'} U_a \langle n_{a\vec{k}'\sigma'} \rangle \left[ a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger a_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] + \sum_{\vec{k}'\sigma'} U_b \langle n_{b\vec{k}'\sigma'} \rangle \left[ b_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right]
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Os comutadores da Eq. (3.10) são desenvolvidos novamente com o auxílio das relações de anti-comutação (2.54), o que resulta em:

$$\begin{aligned}
\left[ a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] &= -\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} b_{\vec{k}'\sigma'} & \left[ b_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger a_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] &= 0 \\
\left[ a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger a_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] &= -\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} a_{\vec{k}'\sigma'} & \left[ b_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}'\sigma'}, a_{\vec{k}\sigma} \right] &= 0
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Os valores acima são substituídos na Eq. (3.10) para encontrar:

$$[\bar{H}, a_{\vec{k}\sigma}] = t\Phi_{\vec{k}} b_{\vec{k}\sigma} - U_a \langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle a_{\vec{k}\sigma} \tag{3.12}$$

Com esse valor, a Eq. (3.9) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
i\partial_t G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t-t') &= \delta(t-t') - t\Phi_{\vec{k}} \left[ -i\theta(t-t') \left\langle \left\{ b_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}\sigma}^\dagger(t') \right\} \right\rangle \right] \\
&\quad + U_a \langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle \left[ -i\theta(t-t') \left\langle \left\{ a_{\vec{k}\sigma}(t), a_{\vec{k}\sigma}^\dagger(t') \right\} \right\rangle \right].
\end{aligned} \tag{3.13}$$

De acordo com a definição de funções de Green retardadas da Eq. (2.49), os termos em

colchetes identificados como as funções  $G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t - t')$  e  $G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t')$ , portando:

$$[i\partial_t - U_a \langle n_{a_{\vec{k}\sigma}} \rangle] G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t - t') = \delta(t - t') - t\Phi_{\vec{k}} G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t') \quad (3.14)$$

O mesmo processo é realizado para a função de Green  $G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t')$ , e resulta em:

$$[i\partial_t - U_b \langle n_{b_{\vec{k}\sigma}} \rangle] G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t') = -t\Phi_{\vec{k}}^* G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t - t'). \quad (3.15)$$

Essas equações podem ser calculadas no espaço das frequências por meio das seguintes transformações de Fourier:

$$G^R(a_{\vec{k}\sigma}, t - t') = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i(\omega+i\eta)(t-t')} G^R(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) d\omega \quad (3.16a)$$

$$G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t') = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i(\omega+i\eta)(t-t')} G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, \omega) d\omega \quad (3.16b)$$

onde  $i\eta$  é um número imaginário infinitesimal, inserido para garantir a convergência da função. Aplicando essas transformações e lembrando da forma da função delta de Dirac:

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i(\omega+i\eta)(t-t')} d\omega, \quad (3.17)$$

as equações Eqs. (3.14) e (3.15) são escritas como:

$$\begin{cases} [(\omega + i\eta) - U_a \langle n_{a_{\vec{k}\sigma}} \rangle] G^R(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) = 1 - t\Phi_{\vec{k}} G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t') \\ [(\omega + i\eta) - U_b \langle n_{b_{\vec{k}\sigma}} \rangle] G^R(b_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, t - t') = -t\Phi_{\vec{k}}^* G^R(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) \end{cases} \quad (3.18)$$

As duas equações acima formam sistema de equações acopladas que retornam o valores de:

$$G^R(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) = \frac{1}{\omega + i\eta - U_a \langle n_{a_{\vec{k}\sigma}} \rangle - \frac{t^2 |\Phi_{\vec{k}}|^2}{\omega + i\eta - U_b \langle n_{b_{\vec{k}\sigma}} \rangle}}, \quad (3.19)$$

que é a forma explícita da função de Green Retardada para o operador da sub-rede A. O processo é feito de forma semelhante para encontrar a função de Green do operador da sub-rede B e resulta em:

$$G^R(b_{\vec{k}\sigma}, \omega) = \frac{1}{\omega + i\eta - U_b \langle n_{b_{\vec{k}\sigma}} \rangle - \frac{t^2 |\Phi_{\vec{k}}|^2}{\omega + i\eta - U_a \langle n_{a_{\vec{k}\sigma}} \rangle}}. \quad (3.20)$$

Com a forma explícita das funções Green retardadas parte-se para o cálculo da funções espectrais e das médias do número de ocupação.

### 3.1.3 Número médio de ocupação da rede tipo Grafeno

O Teorema 2.6.1 pode ser usado para facilitar o cálculo da média do número de ocupação das sub-redes. Primeiramente, a Eq. (3.19) é reescrita para que fique na forma descrita pelo teorema (2.55):

$$G^R(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) = \frac{\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle + i\eta}{(\omega - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle)(\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle) - t^2 |\Phi_{\vec{k}}|^2 + i\eta(2\omega - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle)}. \quad (3.21)$$

Assim, fica fácil a identificação dos termos:

$$\begin{aligned} \Lambda_1(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) &= \omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle, \\ \Lambda_2(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) &= 1 = \frac{d}{d\omega} [\Lambda_1(a_{\vec{k}\sigma}, \omega)], \\ \Lambda_3(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) &= (\omega - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle) (\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle) - t^2 |\Phi_{\vec{k}}|^2, \\ \Lambda_4(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) &= 2\omega - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle = \frac{d}{d\omega} [\Lambda_3(a_{\vec{k}\sigma}, \omega)], \end{aligned}$$

onde relações (2.56), exigidas pelo teorema, são facilmente confirmadas.

Os resultados do Teorema 2.6.1 mostram que a função espectral e a média do número de ocupação dependem das raízes de  $\Lambda_3(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) = 0$  que, por sua vez, são encontradas através da solução de uma simples equação de segundo grau, o que resulta em:

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle + U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle)^2 + 4t^2 |\Phi_{\vec{k}}|^2}. \quad (3.22)$$

Para  $\Lambda_4(a_{\vec{k}\sigma}, \omega_{\pm}) \neq 0$ , o Teorema 2.6.1 garante, através do desenvolvimento das Eqs. (2.57b) e (2.57c), que:

$$A(a_{\vec{k}\sigma}, \omega) = 2\pi \left[ \frac{\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{2\omega - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle} \right] \sum_{l=\pm} \delta(\omega - \omega_l) \quad (3.23a)$$

$$\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle = \sum_{l=\pm} n_F(\omega_l) \left[ \frac{\omega_l - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{2\omega_l - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle} \right] \quad (3.23b)$$

Os métodos são repetidos para a função de Green dos operadores da sub-rede  $B$  e, de

maneira similar, encontra-se:

$$A(b_{\vec{k}\sigma}, \omega) = 2\pi \left[ \frac{\omega - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{2\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle} \right] \sum_{l=\pm} \delta(\omega - \omega_l) \quad (3.24a)$$

$$\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = \sum_{l=\pm} n_F(\omega_l) \left[ \frac{\omega_l - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{2\omega_l - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle} \right] \quad (3.24b)$$

As Eqs. (3.23b) e (3.24b) mostram que a média do número de ocupação com spin  $\sigma$  depende da média do número de ocupação com spin contrário  $\bar{\sigma}$ . Por esse motivo os valores de  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  são calculados de forma autoconsistente.

Para simplificar o problema, limita-se ao caso de temperatura nula, ou seja,  $T \rightarrow 0$  e  $\mu = \frac{U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle + U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{2}$  é definido de forma que o nível de fermi fique entre a banda de valência e a banda de condução, como pode ser visto nas autoenergias da Eq. (3.7). Essas condições implicam em  $n_F(\omega_+) = 0$  e  $n_F(\omega_-) = 1$ , conforme a definição da distribuição de Fermi-Dirac (2.51), visto que  $\omega_+ - \mu > 0$  e  $\omega_- - \mu < 0$ . Com isso, as Eqs. (3.23b) e (3.24b) se tronam:

$$\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{\sqrt{(U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle)^2 + 4t^2 |\Phi_k|^2}} \quad (3.25a)$$

$$\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle}{\sqrt{(U_a \langle n_{a\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle)^2 + 4t^2 |\Phi_k|^2}}, \quad (3.25b)$$

e  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle + \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = 1$  ou seja, em  $0K$ , o valor de  $\mu$  definido equivale à rede semiocupada.

As equações acima mostram que o valor da média de ocupação com spin  $\sigma$  depende da média de ocupação com spin contrário  $\bar{\sigma}$  e, portanto, pode ser calculado de forma autoconsistente. O cálculo das médias é feito em função do vetor  $\vec{k}$  com definição inicial dos parâmetros de interação coulombiana  $U_a$  e  $U_b$ , o parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos do grafeno  $t = 2,97$  eV e a distância interatômica do grafeno  $a = 1,42$  Å. As bandas de energia são calculadas a partir dos valores de  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  de acordo com a Eq. (3.7). Os gráficos são apresentados em função de valores  $\vec{k}$  que descrevem o caminho de maior simetria da rede recíproca  $\Gamma - K - M - \Gamma$  descrito na Fig. 3.1.

A Fig. 3.2b mostra que, para o caso onde  $U_a = U_b = U$ , a média do número de ocupação é constante para ambas as sub-redes e vale 0,5 mesmo para valores os diferentes de  $U/t = 1, 2$  e  $3$ . As interações coulombianas são iguais fazem com que a rede seja

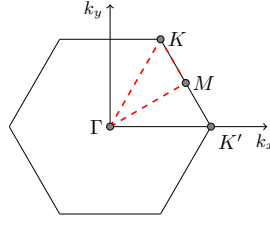


Figura 3.1: O caminho de maior simetria da rede recíproca (linha vermelha tracejada unindo os pontos  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$ ), escolhido para representar os valores calculados na primeira zona de Brillouin.

simétrica. A Fig. 3.2a ilustra as bandas de energia quando  $U_a/t = U_b/t = 1, 2$  e  $3$ , onde as bandas se tocam no ponto de Dirac  $K$  e o sistema apresenta simetria elétron-buraco, ou seja,  $\varepsilon_{\sigma}^{+} = -\varepsilon_{\sigma}^{-}$ , assim como no modelo de *tight binding* do grafeno. A diferença entre os modelos se dá pelo deslocamento da energia para valores maiores conforme  $U/t$  aumenta. O valor do deslocamento da energia é exatamente o valor de  $\frac{U}{2}$  de acordo com o que foi discutido anteriormente.

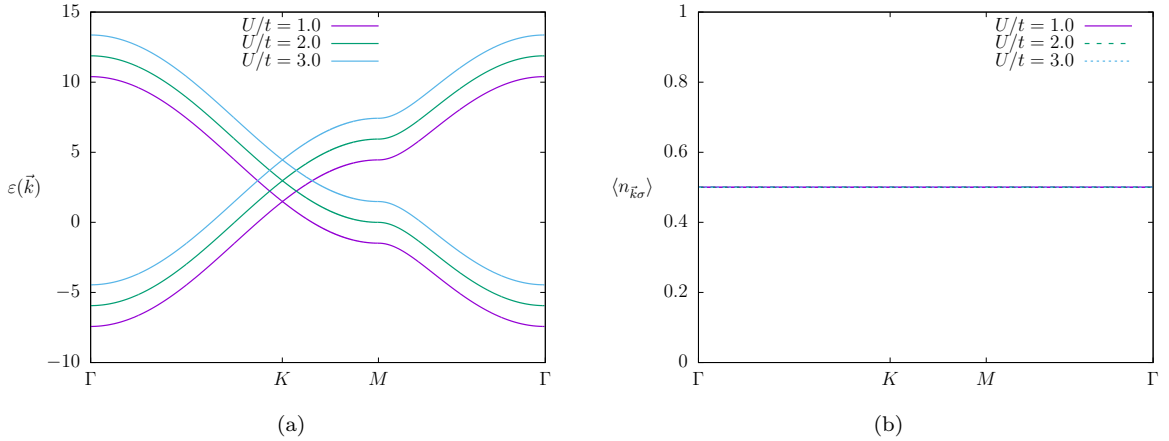


Figura 3.2: Médias de ocupação de cada sub-rede e autoenergias da rede tipo grafeno para valores de  $a = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $t = 2,7 \text{ eV}$  e spin arbitrário  $\sigma$ . (a) e (b) mostram as bandas de energia e a média do número de ocupação, respectivamente, para  $U_a/t = U_b/t = U/t$  com os valores de  $U/t = 1,5, 2,5$  e  $3,5$ . Na figura (b) as linhas tracejadas indicam a média de ocupação da sub-rede  $A$  e as linhas cheias indicam a média de ocupação da sub-rede  $B$ .

O modelo da rede tipo grafeno consiste dos casos em que  $U_a \neq U_b$ , por simplicidade, um desses parâmetros pode ser tomado como nulo. Esse caso é ilustrado na Fig. 3.3b para valores de  $U_b = 0$ ,  $U_a/t = 1,5, 2,5$  e  $3,5$ , onde se nota que a média do operador número deixa de ser constante para os valores de  $\vec{k}$  e a interação coulombiana, presente somente na sub-rede  $A$ , faz com que  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle < \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$ . A ocupação média da sub-rede  $B$  (linhas cheias) é máxima no ponto de Dirac  $K$  enquanto a ocupação média da sub-rede  $A$  (linhas tracejadas) é nula. A Fig. 3.3a apresenta as bandas de energia para valores de  $U_b = 0$ ,



$U_a/t = 1.5, 2.5$  e  $3.5$ . As bandas continuam apresentando gap nulo, porém, a simetria elétron buraco é quebrada por conta da interação coulombiana, e  $\varepsilon_\sigma^+ \neq -\varepsilon_\sigma^-$ .

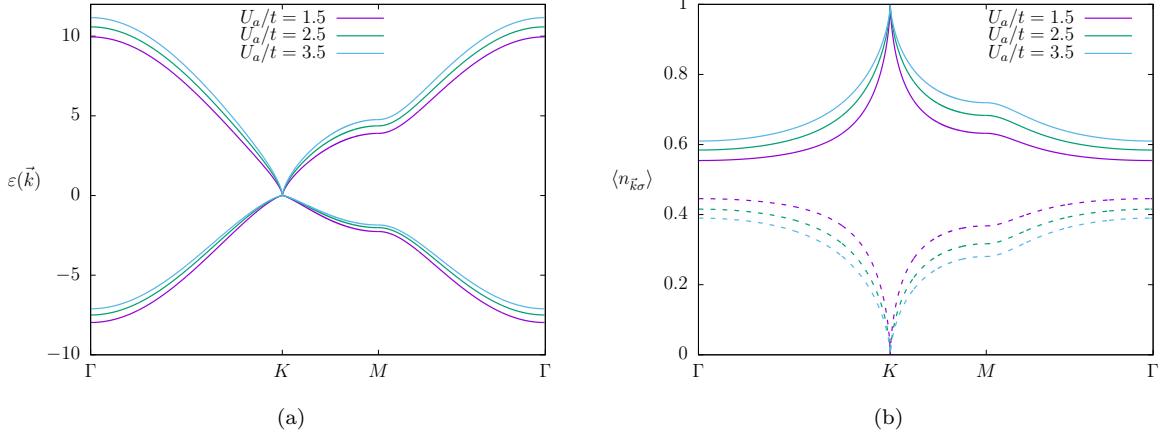


Figura 3.3: Médias de ocupação de cada sub-rede e autoenergias da rede tipo grafeno para valores de  $a = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $t = 2,7 \text{ eV}$  e spin arbitrário  $\sigma$ . (a) e (b) mostram as bandas de energia e a média do número de ocupação, respectivamente, para  $U_b/t = 0$  e  $U_a/t = 1.0, 2.0$  e  $3.0$ . Na figura (b) as linhas tracejadas indicam a média de ocupação da sub-rede  $A$  e as linhas cheias indicam a média de ocupação da sub-rede  $B$ .

Para  $U_a = 0$  o resultado é análogo como mostra a Fig. 3.4b. Ela apresenta os valores de  $\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  quando  $U_a = 0$  e  $U_b/t = 1.0, 2.0$  e  $3.0$ . Essa figura mostra que resultados análogos aos do caso anterior, tanto para a média de ocupação quanto para as bandas de energia. Nessa situação, a interação coulombiana presente na sub-rede  $B$  faz com que  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle < \langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle$ , onde a ocupação média da sub-rede  $A$  (linhas tracejadas) é máxima no ponto de Dirac  $K$  enquanto a ocupação média da sub-rede  $B$  (linhas cheias) é nula, o que é o oposto do caso anterior. Isso mostra que a ocupação é mais favorável na sub-rede onde não há interação coulombiana, ou onde ela é menor.

No modelo proposto por este trabalho será analisado o caso em que  $U_a = 0$  por simplicidade. Essa consideração é suficiente para representar a quebra da simetria da rede no modelo. Desse modo, as médias de ocupação das sub-redes se tornam:

$$\langle n_{a\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle}{\sqrt{(U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle)^2 + 4t^2 |\Phi_k|^2}} \quad (3.26a)$$

$$\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle}{\sqrt{(U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle)^2 + 4t^2 |\Phi_k|^2}} \quad (3.26b)$$

As equações acima descrevem, portanto, as médias de ocupação da rede tipo grafeno no limite de  $T = 0$ , onde essa rede é descrita pela aproximação de *tight binding* do grafeno

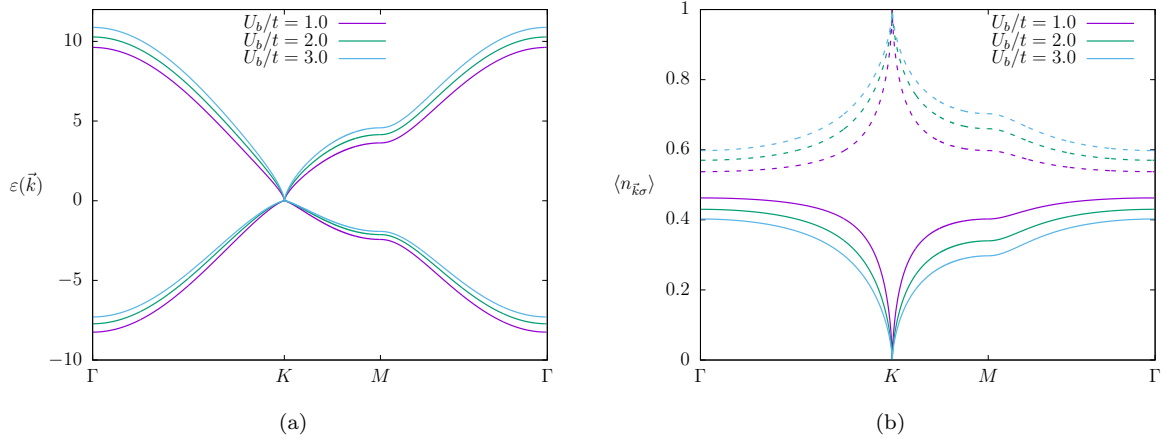


Figura 3.4: Médias de ocupação de cada sub-rede e autoenergias da rede tipo grafeno para valores de  $a = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $t = 2,7 \text{ eV}$  e spin arbitrário  $\sigma$ . (a) e (b) mostram as bandas de energia e a média do número de ocupação, respectivamente, para  $U_a/t = 0$  e  $U_b/t = 1,0, 2,0$  e  $3,0$ . Na figura (b) as linhas tracejadas indicam a média de ocupação da sub-rede  $A$  e as linhas cheias indicam a média de ocupação da sub-rede  $B$ .

e pela aproximação de campo médio da interação de Hubbard considerada apenas para a sub-rede  $B$ .

## 3.2 Modelo de Impureza na Rede Tipo Grafeno

O modelo proposto pelo presente trabalho descreve impurezas adsorvidas em uma das sub-redes da rede tipo grafeno como é ilustrado na Fig. 3.5. O sistema consiste na rede tipo grafeno descrita pela aproximação de *tight binding* de primeiros vizinhos com aproximação de campo médio da interação de repulsão coulombiana entre elétrons de spin oposto no mesmo orbital da sub-rede  $B$ . A impureza é descrita como um único nível degenerado no spin e a aproximação de campo médio da interação de repulsão coulombiana entre elétrons de spin oposto nesse nível. Os níveis da sub-rede  $B$  e da impureza podem interagir através de um termo de hibridização. Visto isso, o modelo proposto consiste no seguinte hamiltoniano no espaço dos vetores  $\vec{k}$ :

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{\vec{k}\sigma} \left[ a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} \Phi(\vec{k}) + a_{\vec{k}\sigma} b_{\vec{k}\sigma}^\dagger \Phi^*(\vec{k}) \right] + U_b \sum_{\vec{k}\sigma} n_{b\vec{k}\sigma} \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle \\
 & + \sum_{\sigma} \epsilon_{f\sigma} f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\sigma} (f_{\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} + b_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma})
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

O primeiro termo da equação acima é a aproximação de *tight binding* de primeiros

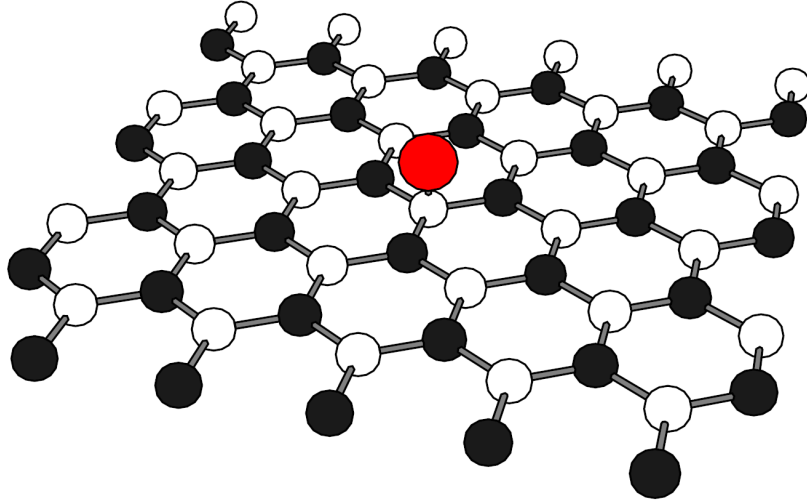


Figura 3.5: Impureza adsorvida numa rede tipo grafeno. A impureza é representada pela esfera vermelha e as esferas brancas e pretas representam os átomos da sub-rede  $A$  e  $B$ . [8]

vizinhos para o grafeno, onde  $t$  é o parâmetro de *hopping* entre os primeiro vizinhos,  $a_{\vec{k}\sigma}^\dagger$  ( $b_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ) e  $a_{\vec{k}\sigma}$  ( $b_{\vec{k}\sigma}$ ) são os operadores criação e destruição da sub-rede  $A$  ( $B$ ) no estado  $\vec{k}$  com spin  $\sigma$ , respectivamente, e  $\Phi(\vec{k})$  é a função definida na Eq. (2.16).

O segundo termo é a interação coulombiana de repulsão entre elétrons do mesmo sítio da sub-rede  $B$  na aproximação de campo médio, onde  $U_b$  é o parâmetro de repulsão coulombiana de elétrons de spins contrários no mesmo estado na sub-rede  $B$ ,  $n_{b\vec{k}\sigma}$  é o operador número da sub-rede  $B$  no estado  $\vec{k}$  com spin  $\sigma$  e  $\langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle$  é a média de ocupação da sub-rede  $B$  no estado  $\vec{k}$  com spin  $\bar{\sigma}$  (spin contrário a  $\sigma$ ).

O terceiro termo junta a energia livre ao termo de Hubbard (na aproximação de campo médio) para um único estado degenerado da impureza ( $f$ ) com spin  $\sigma$ , onde  $\epsilon_{f\sigma} = \epsilon_f + U_f \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ ,  $\epsilon_f$  é a energia do elétron,  $U_f$  é o parâmetro de repulsão coulombiana de elétrons de spins contrários no mesmo estado da impureza,  $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$  é a ocupação média de spin  $\bar{\sigma}$  da impureza,  $f_\sigma^\dagger$  e  $f_\sigma$  são os operadores criação e destruição no estado da impureza com spin  $\sigma$ .

Por fim, o quarto termo diz respeito à hibridização do estado da impureza, onde  $V$  é a interação de hibridização entre a impureza e a sub-rede  $B$ ,  $N$  é o número de átomos na sub-rede

De posse da equação que descreve o sistema, a função de Green retardada para o operador  $f_\sigma$  pode ser encontrada conforme a definição descrita na Eq. (2.49), assim:

$$G^R(f_\sigma, t - t') = -i\theta(t - t') \langle \{f_\sigma(t), f_\sigma^\dagger(t')\} \rangle. \quad (3.28)$$

Como demonstrado anteriormente, é possível resolver essa equação através do método das equações de movimento, para isso, a Eq. (3.28) é derivada em relação ao tempo e resulta em:

$$i\partial_t G^R(f_\sigma, t - t') = -i\delta(t - t') \langle \{f_\sigma(t), f_\sigma^\dagger(t')\} \rangle - i\theta(t - t') \langle \{ -[H, f_\sigma(t)], f_\sigma^\dagger(t') \} \rangle. \quad (3.29)$$

onde a derivada  $i\partial_t f_\sigma(t)$  é substituída pelo comutador  $-[H, f_\sigma(t)]$  conforme a equação de movimento (2.53). O hamiltoniano da Eq. (3.27) é substituído nesse comutador e resulta em:

$$\begin{aligned} [H, f_\sigma] = & -t \sum_{\vec{k}\sigma'} \left\{ \left[ a_{\vec{k}\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}\sigma'}, f_\sigma \right] \Phi(\vec{k}) + \left[ a_{\vec{k}\sigma'} b_{\vec{k}\sigma'}^\dagger, f_\sigma \right] \Phi^*(\vec{k}) \right\} + U_b \sum_{\vec{k}\sigma'} [n_{b\sigma'}, f_\sigma] \langle n_{b\bar{\sigma}'} \rangle \\ & + \sum_{\sigma'} \epsilon_{f\sigma'} \left[ f_{\sigma'}^\dagger f_{\sigma'}, f_\sigma \right] + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\sigma'} \left\{ \left[ f_{\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}\sigma'}, f_\sigma \right] + \left[ b_{\vec{k}\sigma'}^\dagger f_{\sigma'}, f_\sigma \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.30)$$

As relações de anti-comutação dos operadores criação e destruição fermiônicos, dadas pela Eq. (2.54), são usadas para calcular os comutadores da equação acima e resultam em:

$$\begin{aligned} \left[ a_{\vec{k}\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}\sigma'}, f_\sigma \right] = 0 & \quad \left[ a_{\vec{k}\sigma'} b_{\vec{k}\sigma'}^\dagger, f_\sigma \right] = 0 & \quad \left[ b_{\vec{k}\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}\sigma'}, f_\sigma \right] = 0 \\ \left[ f_{\sigma'}^\dagger f_{\sigma'}, f_\sigma \right] = -\delta_{\sigma, \sigma'} f_{\sigma'} & \quad \left[ f_{\sigma'}^\dagger b_{\vec{k}\sigma'}, f_\sigma \right] = -\delta_{\sigma, \sigma'} b_{\vec{k}\sigma'} & \quad \left[ b_{\vec{k}\sigma'}^\dagger f_{\sigma'}, f_\sigma \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

Assim, o comutador da Eq. (3.30) se torna:

$$[H, f_\sigma] = -\epsilon_{f\sigma} f_\sigma - \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}\sigma} \quad (3.32)$$

Com esse resultado, a Eq. (3.29) é reescrita como:

$$\begin{aligned} i\partial_t G^R(f_\sigma, t - t') = & \delta(t - t') + \epsilon_{f\sigma} [-i\theta(t - t') \langle \{f_\sigma(t), f_\sigma^\dagger(t')\} \rangle] \\ & + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\sigma} [-i\theta(t - t') \langle \{b_{\vec{k}\sigma}(t), f_\sigma^\dagger(t')\} \rangle] \end{aligned} \quad (3.33)$$

Na equação Eq. (3.33) são identificadas as funções de Green retardadas  $G^R(f_\sigma, t - t')$  e  $G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, t - t')$  conforme a definição expressa na Eq. (2.49). A transformada de Fourier

das funções da Eq. (3.33) resultam em:

$$(\omega + i\eta - \epsilon_{f\sigma})G^R(f_\sigma, \omega) = 1 + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega). \quad (3.34)$$

De acordo com essa equação, é necessário encontrar  $G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega)$  para obter  $G^R(f_\sigma, \omega)$ . Portanto, escreve-se a função de Green  $G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, t - t')$  novamente de acordo com a definição, e o método da equação de movimento resulta em:

$$(\omega + i\eta - U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle) G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega) = -t\Phi^*(\vec{k}) G^R(a_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega) + \frac{V}{\sqrt{N}} G^R(f_\sigma, \omega) \quad (3.35)$$

O processo é repetido novamente para a função  $G^R(a_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega)$ , e resulta na seguinte equação:

$$(\omega + i\eta) G^R(a_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega) = -t\Phi(\vec{k}) G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega) \quad (3.36)$$

Então, as Eqs. (3.34) a (3.36) formam um conjunto de equações acopladas e juntas contém o valor de  $G^R(f_\sigma, \omega)$ . Para isso basta substituir Eq. (3.36) em Eq. (3.35) o que resulta em

$$\left[ \omega + i\eta - U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle - \frac{t^2 |\Phi(\vec{k})|^2}{\omega + i\eta} \right] G^R(b_{\vec{k}\sigma} f_\sigma, \omega) = \frac{V}{\sqrt{N}} G^R(f_\sigma, \omega) \quad (3.37)$$

E assim, substituir Eq. (3.37) em Eq. (3.34) para obter

$$G^R(f_\sigma, \omega) = \frac{1}{\omega + i\eta - \epsilon_{f\sigma} - \frac{V^2}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle + i\eta - \frac{t\Phi(\vec{k})|^2}{\omega + i\eta}}} \quad (3.38)$$

A Eq. (3.38) é a forma explícita da função de Green retardada do operador  $f_\sigma$  e a partir dela é possível calcular, de acordo com as Eqs. (2.50) e (2.51), a função espectral e a média do operador número no estado da impureza.

A média de ocupação da impureza é calculada através da parte imaginária da função de Green (3.38). O Teorema 2.6.1 é usado para facilitar esse cálculo. Para isso, a função de Green (3.38) é reescrita para que fique na forma da função de Green que satisfaz o

teorema, ou seja, da forma da Eq. (2.55):

$$G^R(f_\sigma, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{f\sigma} - \frac{V^2}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2}{\omega}} + i\eta \left( 1 + \frac{V^2}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2 + \omega^2}{\omega^2 \left( \omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2}{\omega} \right)^2} \right)} \quad (3.39)$$

Na função acima podem ser identificados:

$$\Lambda_1(f_\sigma, \omega) = 1, \quad (3.40a)$$

$$\Lambda_2(f_\sigma, \omega) = 0 = \frac{d\Lambda_1}{d\omega}, \quad (3.40b)$$

$$\Lambda_3(f_\sigma, \omega) = \omega - \epsilon_{f\sigma} - \frac{V^2}{N_b} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2}{\omega}}, \quad (3.40c)$$

$$\Lambda_4(f_\sigma, \omega) = 1 + \frac{V^2}{N_b} \sum_{\vec{k}} \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2 + \omega^2}{\omega^2 \left( \omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2}{\omega} \right)^2} = \frac{d\Lambda_3}{d\omega}. \quad (3.40d)$$

Portanto, as condições do Teorema 2.6.1 são satisfeitas e assim, pela Eq. (2.57c), a média de ocupação da impureza é calculada através da seguinte equação:

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \sum_l n_F(\omega_l) \frac{1}{\Lambda_4(f_\sigma, \omega_l)} = \sum_l n_F(\omega_l) \left( \frac{d\Lambda_3}{d\omega} \Big|_{\omega_l} \right)^{-1}, \quad (3.41)$$

onde  $\omega_l$  são as raízes da função  $\Lambda_3(f_\sigma, \omega_l)$ , ou seja, valores de  $\omega$  que satisfazem a equação:

$$\Lambda_3(f_\sigma, \omega) = \omega - \epsilon_{f\sigma} - \frac{V^2}{N_b} \omega \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\omega - U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle - \frac{|t\Phi(\vec{k})|^2}{\omega}} = 0 \quad (3.42)$$

Consequentemente, para calcular  $\langle n_{f\sigma} \rangle$ , é necessário encontrar as raízes da equação acima. Nesse ponto, o cálculo da função de Green e da média de ocupação da impureza diverge do método convencional usado no caso de impurezas de Anderson adsorvidas no grafeno [8, 42]. A diferença é causada pelo termo  $U_b \langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle$  no somatório presente na função de Green, como pode ser visto na Eq. (3.38). Nessa situação o problema foi contornado de duas maneiras distintas. A primeira consiste em considerar  $\langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle$  constante, o que não é fisicamente aceitável, já que, como visto na seção anterior, esse comportamento não é esperado quando  $U_a \neq U_b$ . Nessa aproximação o somatório é resolvido de maneira analítica no limite dos vetores de onda,  $\vec{k}$ , contínuos. A segunda maneira de contornar o problema consiste em usar o valor de  $\langle n_{b\vec{k}\bar{\sigma}} \rangle$ , calculado para a

rede sem impurezas, no limite de  $\vec{k}$  próximo aos pontos de Dirac. Neste trabalho, são apresentados resultados para essas duas formas de abordar o problema.

Prosseguindo com segundo método de avaliar a função de Green, aproxima-se  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  pela média de ocupação da sub-rede  $B$  da rede tipo grafeno sem impureza conforme a Eq. (3.26b), o que equivale a considerar que a impureza não interfere na média de ocupação da sub-rede  $B$  e que o sistema se encontra no limite de temperatura nula. Outra aproximação que facilita a solução do problema é considerar o limite de baixas energias, onde  $\frac{t|\Phi_{\vec{k}}|}{U_b} \ll 1$ . Isso significa avaliar o problema próximo aos vértices da primeira zona de Brillouin, onde estão localizados os cones de Dirac da rede tipo grafeno. Nesse limite  $t|\Phi_{\vec{k}}| \rightarrow v_F|\vec{k}|$ , onde  $v_F = \frac{3at}{2}$  é a velocidade de Fermi do grafeno. A Eq. (3.26b) pode ser reescrita como:

$$\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left( \frac{2t|\Phi_{\vec{k}}|}{U_b \langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (3.43)$$

Como  $\frac{t|\Phi_{\vec{k}}|}{U_b} \ll 1$ , o binômio da Eq. (3.43) pode ser expandido em série de Taylor e os termos de ordem maior ou igual a dois são desconsiderados, o que resulta em:

$$\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = \left( \frac{v_F k}{U_b} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.44)$$

Portando, nessa aproximação, a Eq. (3.42) é escrita como:

$$\omega - \epsilon_{f\sigma} - \frac{V^2}{N_b} \omega \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\omega^2 - \omega U_b^{\frac{1}{3}} (v_F k)^{\frac{2}{3}} - (v_F k)^2} = 0 \quad (3.45)$$

O somatório da equação acima é avaliado no limite de vetores de onda contínuos. Assim, para uma rede bidimensional, esse somatório é aproximado pela integral:

$$\mathcal{I} = \frac{\mathcal{A}}{(2\pi)^2} \int \frac{kdkd\theta}{\omega^2 - \omega U_b^{\frac{1}{3}} (v_F k)^{\frac{2}{3}} - (v_F k)^2}. \quad (3.46)$$

onde  $\mathcal{A}$  é a área do cristal. Substituindo  $v_F k = \varepsilon$ , a integral se torna:

$$\mathcal{I} = 2\pi \frac{\mathcal{A}}{(2\pi)^2} \frac{1}{v_F^2} \int d\varepsilon \frac{\varepsilon}{\omega^2 - \omega U_b^{\frac{1}{3}} \varepsilon^{\frac{2}{3}} - \varepsilon^2} \quad (3.47)$$

A integral acima apresenta indeterminações para valores de  $\varepsilon = x^{\frac{3}{2}}$  tais que

$$x^3 + \omega U_b^{\frac{1}{3}} x - \omega^2 = 0. \quad (3.48)$$

O livro “*Numerical recipes*” [59] é usado com referência para avaliar essa equação de terceiro grau. São identificados os coeficientes  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = \omega U_b^{\frac{1}{3}}$ ,  $a_3 = -\omega^2$  e definidos:

$$Q \equiv \frac{a_1^2 - 3a_2}{9} = -\frac{\omega U_b^{\frac{1}{3}}}{3}, \quad R \equiv \frac{2a_1^3 - 9a_1 a_2 + 27a_3}{54} = -\frac{\omega^2}{3}$$

visto que  $\omega > 0$  e  $U_b > 0$ ,  $R^2 - Q^3 > 0$ , portanto a Eq. (3.48) possui apenas uma raiz real. Logo, para calcular a integral da Eq. (3.47), sua indeterminação deve ser contornada, ou seja:

$$\mathcal{I} = 2\pi \frac{\mathcal{A}}{(2\pi)^2} \frac{1}{c^2} \left( \int_0^{\varepsilon_1} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{\omega^2 - \omega U_b^{\frac{1}{3}} \varepsilon^{\frac{2}{3}} - \varepsilon^2} + \int_{\varepsilon_1}^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{\omega^2 - \omega U_b^{\frac{1}{3}} \varepsilon^{\frac{2}{3}} - \varepsilon^2} \right), \quad (3.49)$$

onde

$$\varepsilon_1 = x_1^{\frac{3}{2}} = \left\{ \left( \sqrt{\frac{\omega^4}{4} + \frac{\omega^3 U}{27} + \frac{\omega^2}{2}} \right)^{1/3} - \frac{1}{3} \frac{\omega U^{1/3}}{\left( \sqrt{\frac{\omega^4}{4} + \frac{\omega^3 U}{27} + \frac{\omega^2}{2}} \right)^{1/3}} \right\}^{\frac{3}{2}}, \quad (3.50)$$

é a raiz da Eq. (3.48), encontrada a partir da fórmula numérica para o caso de apenas uma raiz real escrita como [59]:

$$x_1 = -\text{sgn}[R] \left[ \left( \sqrt{R^2 - Q^3} + |R| \right)^{1/3} + \frac{Q}{\left( \sqrt{R^2 - Q^3} + |R| \right)^{1/3}} \right] - \frac{a_1}{3} \quad (3.51)$$

A equação acima condiz perfeitamente com os valores analíticos das raízes de uma equação cúbica e permite uma forma de computar os valores minimizando os erros computacionais.

Assim, a Eq. (3.45) se torna:

$$\omega_l - \epsilon_{f\sigma} - 2 \frac{V^2}{D^2} \omega_l \left( \int_0^{\varepsilon_1} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{\omega_l^2 - \omega_l U_b^{\frac{1}{3}} \varepsilon^{\frac{2}{3}} - \varepsilon^2} + \int_{\varepsilon_1}^D d\varepsilon \frac{\varepsilon}{\omega_l^2 - \omega_l U_b^{\frac{1}{3}} \varepsilon^{\frac{2}{3}} - \varepsilon^2} \right) = 0, \quad (3.52)$$



onde  $D$  é a energia de corte de Debye. Para o grafeno essa energia vale  $D \approx 7 \text{ eV}$  [8]. Os valores de  $\omega_l$  são calculados por um algoritmo simples de bisseção através da equação acima, e então são usados na Eq. (3.41) para calcular o número ocupação de elétrons com spin  $\sigma$  na impureza.

De acordo com as Eqs. (3.40d) e (3.41) o valor de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  depende do valor de  $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ . Por esse motivo,  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  é calculado de forma autoconsistente. Ou seja, o programa parte de um chute inicial  $\langle n_{f\uparrow} \rangle^0$  e avalia o valor de  $\langle n_{f\downarrow} \rangle$  através da Eq. (3.41) e com os valores de  $\omega_l$  calculados na Eq. (3.52). Com o valor calculado de  $\langle n_{f\downarrow} \rangle$  pode-se calcular  $\langle n_{f\uparrow} \rangle$  da mesma forma. Assim, os valores de  $\langle n_{f\uparrow} \rangle^0$  e  $\langle n_{f\uparrow} \rangle$  são comparados. Se a diferença entre eles não for pequena o suficiente, o valor calculado será tomado como o novo valor inicial. Esse procedimento é feito, conforme ilustra o diagrama da Fig. 3.6, até que os valores se aproximem dentro de uma faixa de erro.

A parte do algoritmo que calcula o valor de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  primeiro avalia a raiz da Eq. (3.48). Essa raiz é calculada da forma como é descrito na Eq. (3.50). O valor encontrado é usado nos limites das integrais da Eq. (3.52) que, por sua vez, são calculados através do método de Gauss-Legendre. De posse do valor das integrais, as raízes da Eq. (3.52) são encontradas a partir do método da bisseção. Os valores de  $\omega_l$  são usados nas equações Eqs. (3.40d) e (3.41) para, por fim, calcular o valor de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  dados os parâmetros iniciais  $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle^0$ ,  $U_b$ ,  $U_f$ ,  $V$ ,  $\epsilon_f$  e  $D$ .

A condutância adimensional da impureza é calculada, na aproximação de Kubo para um sistema de ponto quântico, a partir da Eq. (2.45). Para isso é necessário calcular a função espectral que, por sua vez, é encontrada, segundo o Teorema 2.6.1, através da Eq. (2.57b) e vale:

$$A(f_\sigma, \omega) = 2\pi \frac{1}{\Lambda_4(f_\sigma, \omega_l)} \sum_l \delta(\omega - \omega_l), \quad (3.53)$$

onde a função  $\Lambda_4(f_\sigma, \omega)$  é definida pela Eq. (3.40d) e  $\omega_l$  são as raízes da função  $\Lambda_3(f_\sigma, \omega)$  definida pela Eq. (3.40c). A condutância adimensional (2.45) é calculada para esse valor de  $A(f_\sigma, \omega)$ , e escrita como:

$$\frac{G}{G_0} = \sum_{l\sigma} \beta \frac{n_F(\omega_l)[1 - n_F(\omega_l)]}{\Lambda_4(f_\sigma, \omega_l)} = \sum_{l\sigma} \beta n_F(\omega_l)[1 - n_F(\omega_l)] \left( \frac{d\Lambda_3}{d\omega} \Big|_{\omega_l} \right)^{-1} \quad (3.54)$$

onde  $n_F(\omega)$  é a distribuição de Fermi-Dirac (2.44),  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. As raízes de  $\Lambda_3(f_\sigma, \omega)$  são obtidas numericamente, como descrito anteriormente,

através de um algoritmo de bisseção para a Eq. (3.52).

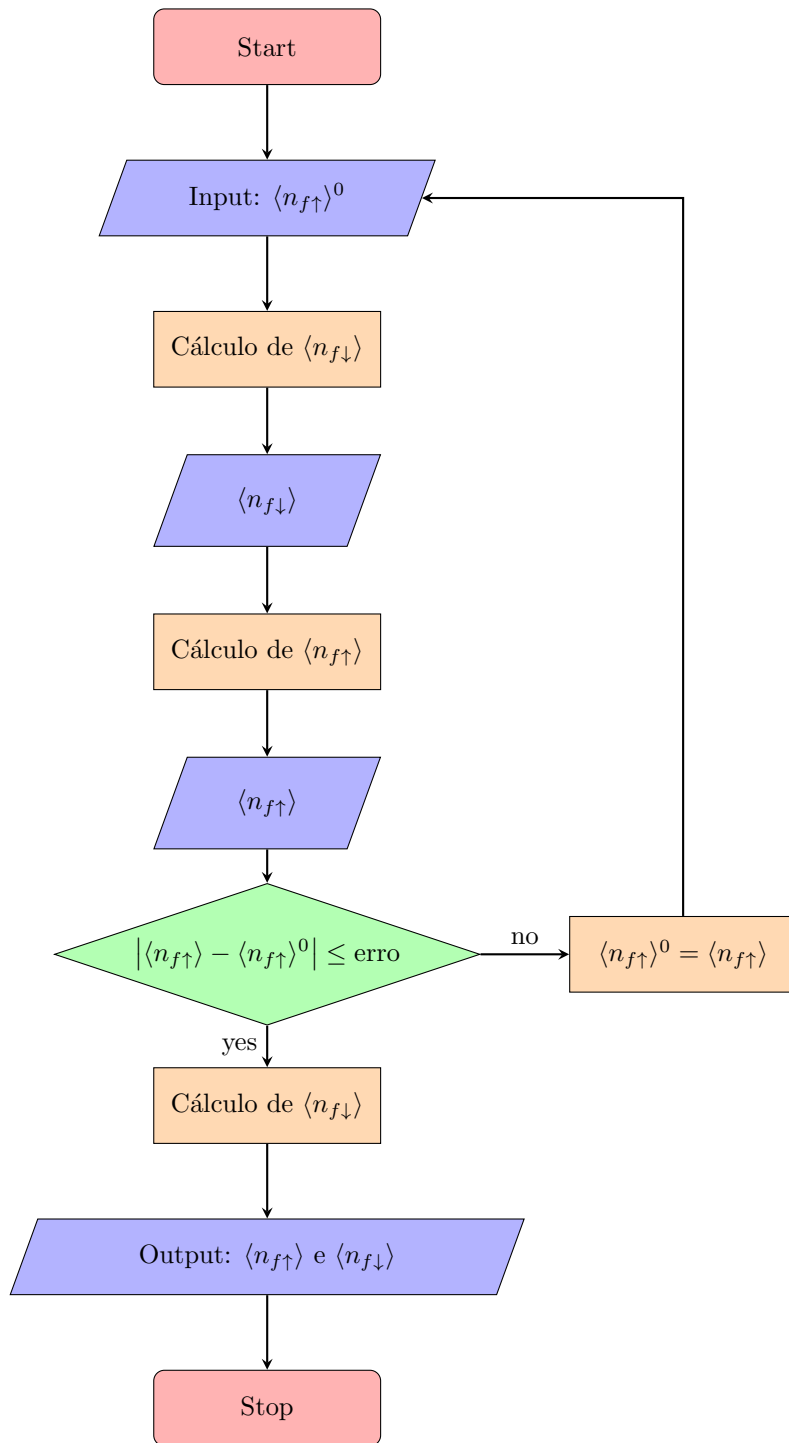


Figura 3.6: Fluxograma do algoritmo autoconsistente utilizado para calcular a média no número de ocupação da impureza.

### 3.3 Resultados e Discussão

Aqui são apresentados os valores numéricos do número médio de ocupação e da condutância adimensional da impureza, descritos pelas Eqs. (3.41) e (3.54) respectivamente. Como descrito anteriormente, essas equações valem para os limites em que  $\frac{t\Phi(\vec{k})}{U_b} \ll 1$  e  $T \rightarrow 0$ . Os resultados numéricos dependem dos valores dos parâmetros  $U_b$ ,  $U_f$ ,  $V$ ,  $t$ ,  $a$ ,  $\epsilon_f$  e  $D$ , onde são fixos os parâmetros medidos para o grafeno,  $a = 1,42 \text{ \AA}$  [47],  $t = 1,42 \text{ eV}$  [48] e  $D = 7 \text{ eV}$  [8]. Os gráficos são apresentados em função do potencial químico  $\mu$  que está diretamente relacionado à densidade eletrônica do sistema, ou seja, está associado ao tipo de impureza adsorvida na rede ou a qualquer outro fenômeno que altere a densidade dos portadores de carga, como o efeito de um campo elétrico por exemplo.

A Fig. 3.7 apresenta a média de ocupação de elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$  e a condutância adimensional, ambos em função do potencial químico  $\mu$ , para valores de  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_b/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.043$  (linha pontilhada). Na Fig. 3.7a pode-se perceber que existem valores de  $\mu$  em que a média de ocupação de elétrons com spin  $\uparrow$  ( $\langle n_{f\uparrow} \rangle$ ) é diferente da média de elétrons com spin  $\downarrow$  ( $\langle n_{f\downarrow} \rangle$ ). Portanto, para valores de  $\mu$  contidos na região onde se forma uma “bolha” ( $\langle n_{f\uparrow} \rangle \neq \langle n_{f\downarrow} \rangle$ ), ocorre a formação de momento magnético localizado. A região de formação de momento magnético amplia conforme  $U_f$  aumenta, ou seja, há um espectro maior de  $\mu$  que apresentam formação de momento magnético. A Fig. 3.7b mostra que condutância adimensional da impureza apresenta picos de valores finitos, em  $T \rightarrow 0$ . Podem ser vistos dois picos de condutância. Conforme  $U_f$  aumenta, o segundo pico translada para valores maiores de  $\mu$ , enquanto o primeiro pico translada para valores menores de  $\mu$ , porém a translação do primeiro pico não é tão aparente entre os valores de  $U_f/D = 0.029$  e  $0.043$ . Além disso a amplitude dos picos de condutância aumentam conforme  $U_f$  aumenta.

A Fig. 3.8 apresenta a média de ocupação de elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$  e a condutância adimensional, ambos em função do potencial químico  $\mu$ , para valores de  $U_f/D = U_b/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $\epsilon_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.021$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha pontilhada). A Fig. 3.8a mostra que a região magnética translada para valores maiores de  $\mu$  conforme  $\epsilon_f$  aumenta, enquanto a largura não aparenta ser afetada. Vale ressaltar que, assim como nos gráficos anteriores, ocorre magnetização para valores de  $\mu < \epsilon_f$ , mesmo quando  $\epsilon_f$  aumenta. A Fig. 3.8a mostra que ambos os picos

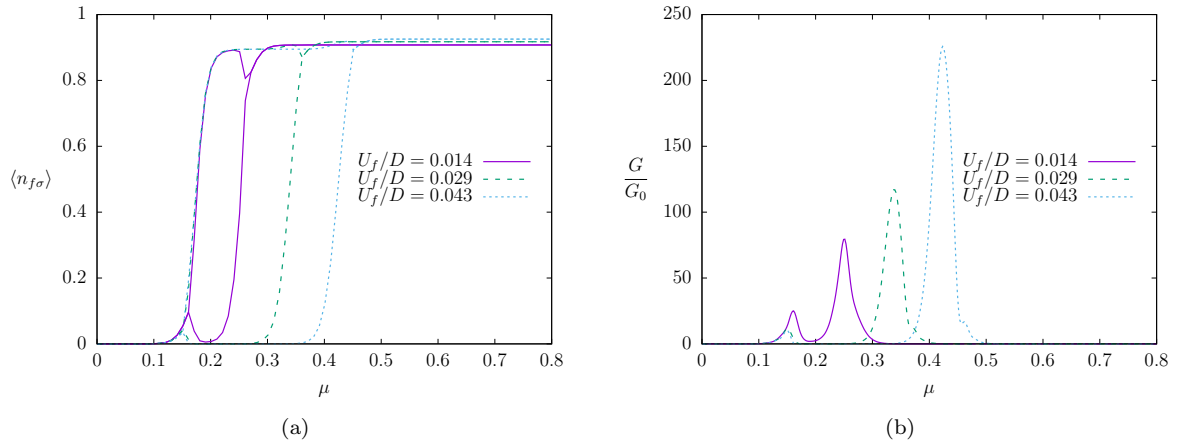


Figura 3.7: Resultado numérico de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  (a) e  $G/G_0$  (b) para os valores  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_b/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.043$  (linha pontilhada).

de condutância transladam para valores maiores de  $\mu$  conforme  $\epsilon_f$  aumenta. A amplitude do segundo pico aumenta conforme o valor de  $\epsilon_f$  aumenta, enquanto que a amplitude do primeiro pico não aparenta depender do valor de  $\epsilon_f$ .

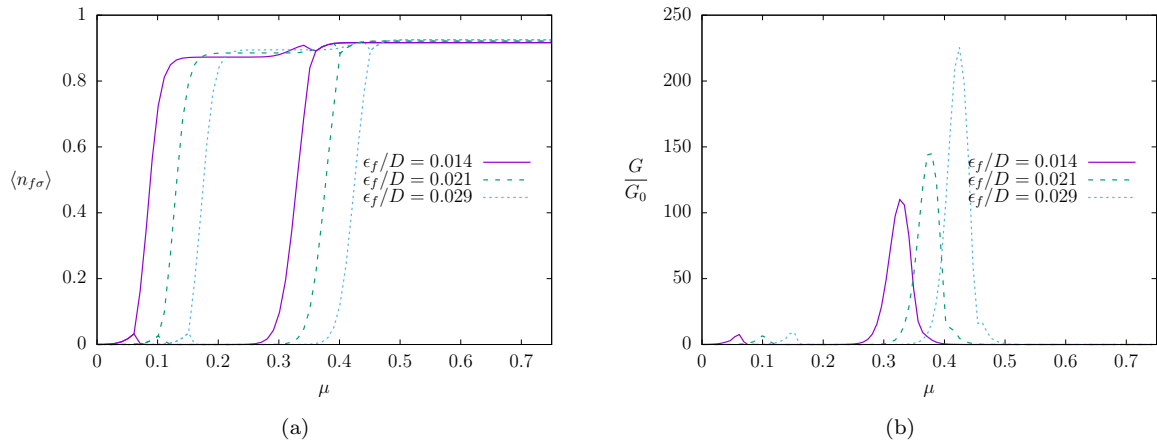


Figura 3.8: Resultado numérico de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  (a) e  $G/G_0$  (b) para os valores  $U_f/D = U_b/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $\epsilon_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.021$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha pontilhada).

A Fig. 3.9 apresenta a média de ocupação de elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$  e a condutância adimensional, ambos em função do potencial químico  $\mu$ , para valores de  $U_f/D = U_b/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $\epsilon_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.021$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha pontilhada). A Fig. 3.9a mostra que a região de magnetização não é alterada para valores diferentes de  $U_b$ , ou seja, ela não depende do valor da repulsão coulombiana dos elétrons da sub-rede  $B$ . A Fig. 3.9b, no entanto, mostra que a amplitude do segundo pico da condutância aumenta com o aumento do valor de  $U_b$  enquanto a amplitude do primeiro pico aparenta não ser alterada.

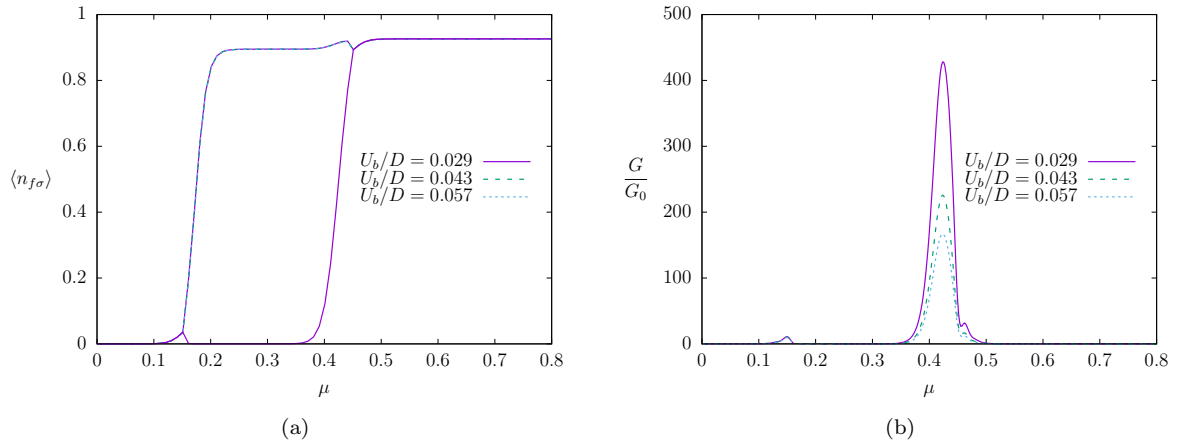


Figura 3.9: Resultado numérico de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  (a) e  $G/G_0$  (b) para os valores  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_b/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_b/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_b/D = 0.043$  (linha pontilhada).

A Fig. 3.10 apresenta a média de ocupação de elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$  e a condutância adimensional, ambos em função do potencial químico  $\mu$ , para valores de  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $U_b/D = 0.043$  e  $V/D = 0.014$  (linha cheia),  $V/D = 0.057$  (linha tracejada),  $V/D = 0.100$  (linha pontilhada). A Fig. 3.10a mostra que, conforme  $V$  diminui, o valor máximo da média de ocupação aumenta, e chega a 1 quando  $V/D = 0.014$  para valores de  $\mu > \epsilon_f$ . Além disso a região de magnetização translada e diminui para valores menores de  $\mu$  conforme  $V$  aumenta. A Fig. 3.10b mostra que ambos os picos da condutância aumentam e transladam para valores menores de  $\mu$  conforme  $V$  diminui. A translação, assim como o aumento da amplitude, do segundo pico é ligeiramente maior que a do primeiro pico.

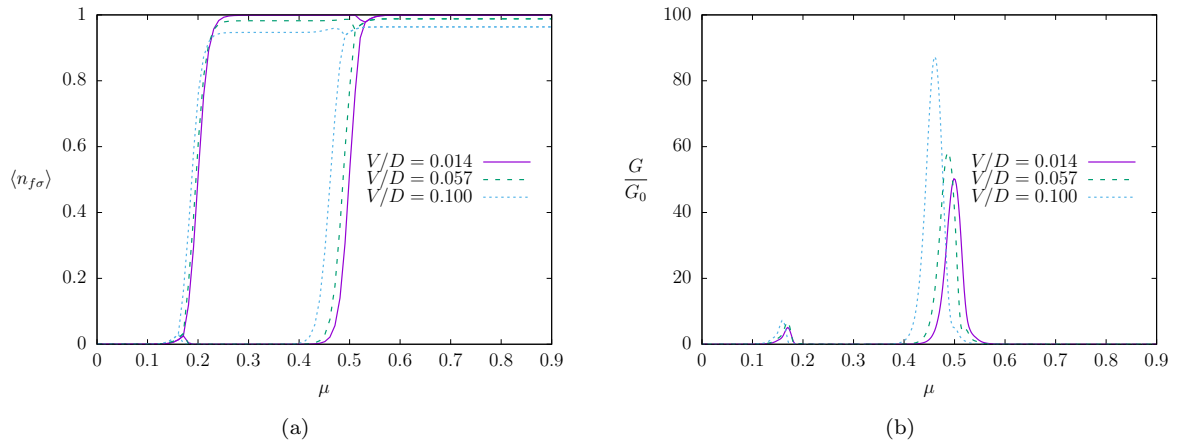


Figura 3.10: Resultado numérico de  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  (a) e  $G/G_0$  (b) para os valores  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $U_b/D = 0.043$  e  $V/D = 0.014$  (linha cheia),  $V/D = 0.057$  (linha tracejada),  $V/D = 0.100$  (linha pontilhada).

Os resultados acima mostram que conforme aumenta o nível de Fermi do sistema,

representado pelo potencial químico, mais elétrons ocupam os níveis de energia das impurezas. No entanto, para certos valores do potencial químico, os elétrons da impureza são organizados com uma preferência na direção do spin, ou seja, as médias de ocupação com spin up e down são diferentes, resultando na formação de momento magnético localizado. Para valores maiores do potencial químico as médias de ocupação se igualam e o momento magnético desaparece. Isso é consequência direta do termo de repulsão coulombiana presente no modelo utilizado.

Na Fig. 3.11, a região magnética é enfatizada por meio do gráfico da magnetização  $\langle n_{f\uparrow} \rangle - \langle n_{f\downarrow} \rangle$  em função do potencial químico. Nesses gráficos a magnetização apresenta valores diferentes de zero em uma certa região de valores do potencial químico  $\mu$ .

A Fig. 3.11a apresenta a magnetização em função de  $\mu$  para valores de  $U_b/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$ ,  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.043$  (linha pontilhada). Nessa figura fica evidente que a largura da região de magnetização aumenta conforme  $U_f$  aumenta, além de ocorrer um aumento na magnetização máxima entre  $U_f/D = 0.014$  e  $0.029$ .

A Fig. 3.11b apresenta a magnetização em função de  $\mu$  para valores de  $U_b/D = 0.043$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$ ,  $\epsilon_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.021$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha pontilhada). Essa figura deixa claro que a região de magnetização translada para valores maiores de  $\mu$  e ocorre um pequeno aumento no valor máximo da magnetização conforme  $\epsilon_f$  aumenta.

A Fig. 3.11c apresenta a magnetização em função de  $\mu$  para valores de  $U_b/D = 0.043$ ,  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.014$  (linha cheia),  $V/D = 0.057$  (linha tracejada),  $V/D = 0.100$  (linha pontilhada). O gráfico evidencia o aumento do valor máximo da magnetização para valores cada vez menores de  $V$ , além disso, a região de magnetização translada minimamente para valores menores de  $\mu$  e a sua largura diminui conforme  $V$  aumenta.

É importante notar que, diferente do caso de impurezas em metais, é observada magnetização mesmo pra valores de  $\mu < \epsilon_f$ . Além disso, os resultados sugerem que a condutância carrega informação sobre a formação de momentos magnéticos, onde os picos de condutância estão localizados em valores de  $\mu$  em que ocorre transição do estado não magnético para o magnético e vice-versa. Assim, a magnetização pode ser calculada indiretamente através da condutância. Por fim, através desses resultados, é possível ter uma

noção das condições necessárias para a formação de momentos magnéticos em impurezas adsorvidas na rede tipo grafeno, além de como isso afeta a condutância.

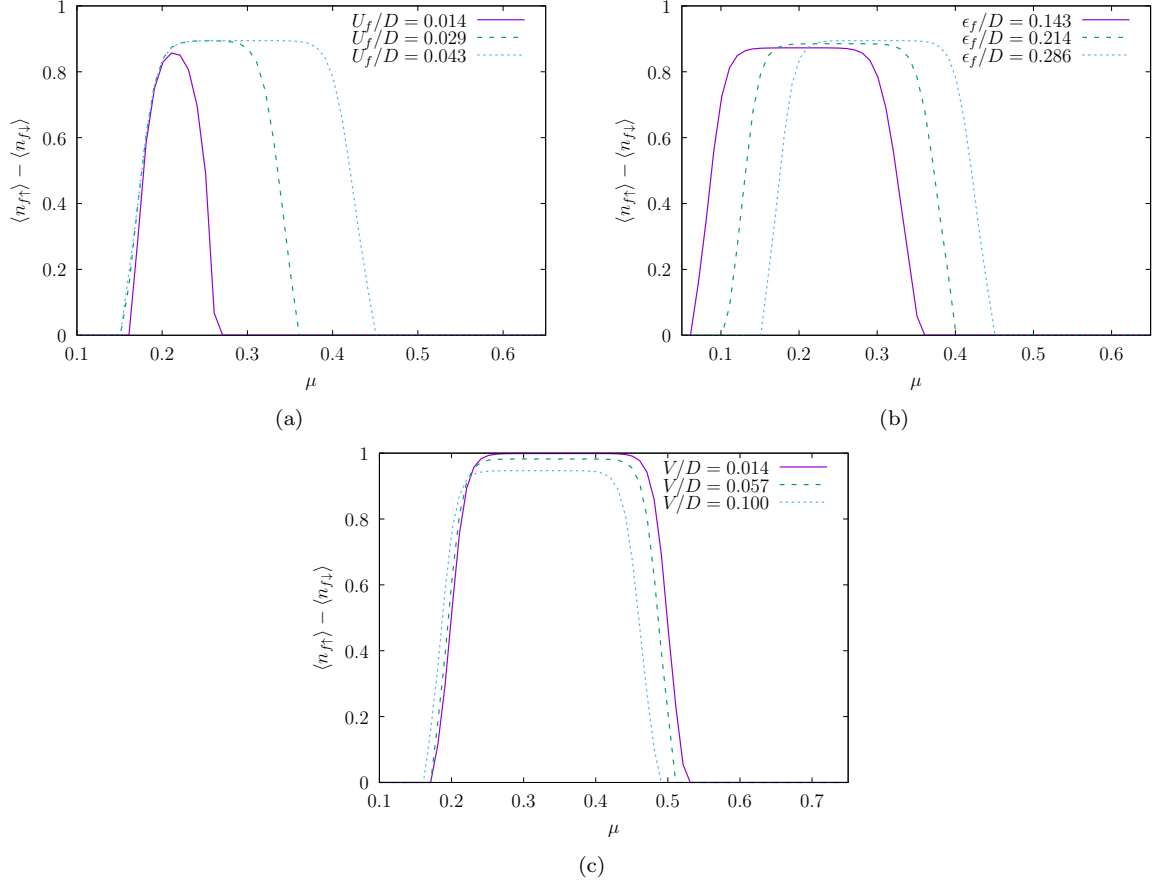


Figura 3.11: Magnetização para os parâmetros  $U_b/D = 0.043$  e : (a)  $V/D = 0.14$ ,  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.043$  (linha pontilhada); (b)  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.14$ ,  $\epsilon_f/D = 0.014$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.021$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha pontilhada); (c)  $\epsilon_f/D = 0.029$ ,  $U_f/D = 0.043$ ,  $V/D = 0.014$  (linha cheia),  $V/D = 0.057$  (linha tracejada),  $V/D = 0.100$  (linha pontilhada).

A média de ocupação da impureza é calculada também foi calculada considerando a média de ocupação da sub-rede  $B$ ,  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$ , como um parâmetro constante a ser definido inicialmente assim como  $U_b$ ,  $U_f$ ,  $V$ ,  $\epsilon_f$ , ou seja,  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle = n_{b\sigma}$ . No entanto, as médias de ocupação da rede tipo grafeno dependem do valor de  $\vec{k}$  quando  $U_a \neq U_b$  como foi exposto no início do capítulo, o que sugere que essa aproximação não descreve bem o sistema. Por conta disso, dependendo dos valores de  $n_{b\uparrow}$  e  $n_{b\downarrow}$  escolhidos, os cálculos podem gerar resultados que não condizem com a realidade.

Os resultado para o caso onde  $n_{b\uparrow} = n_{b\downarrow} = 0.5$  são apresentados na Fig. 3.12. A Fig. 3.12a mostra que a largura da região de magnetização aumenta conforme aumenta o valor de  $U_f$ . A Fig. 3.12b mostra que a região de magnetização translada para valores maiores de  $\mu$  conforme aumenta o valor de  $\epsilon_f$  e, diferente da Fig. 3.8a, a diferença entre

as ocupações de spin up e spin down diminui com o aumento de  $\epsilon_f$ . A Fig. 3.12b mostra que a região de magnetização é pouco afetada pelo valor de  $V$  e a largura e a ocupação máxima diminuem conforme o valor de  $V$  diminui. A Fig. 3.12d mostra que a região de magnetização também é pouco afetada pelo valor de  $U_b$  e a ocupação máxima aumenta com o aumento de  $U_b$ . Esses gráficos mostram um comportamento qualitativo semelhante ao comportamento das curvas apresentadas anteriormente para o cálculo mais completo do modelo, exceto para o efeito do parâmetro  $U_b$  que apresentou influencia na região de magnetização.

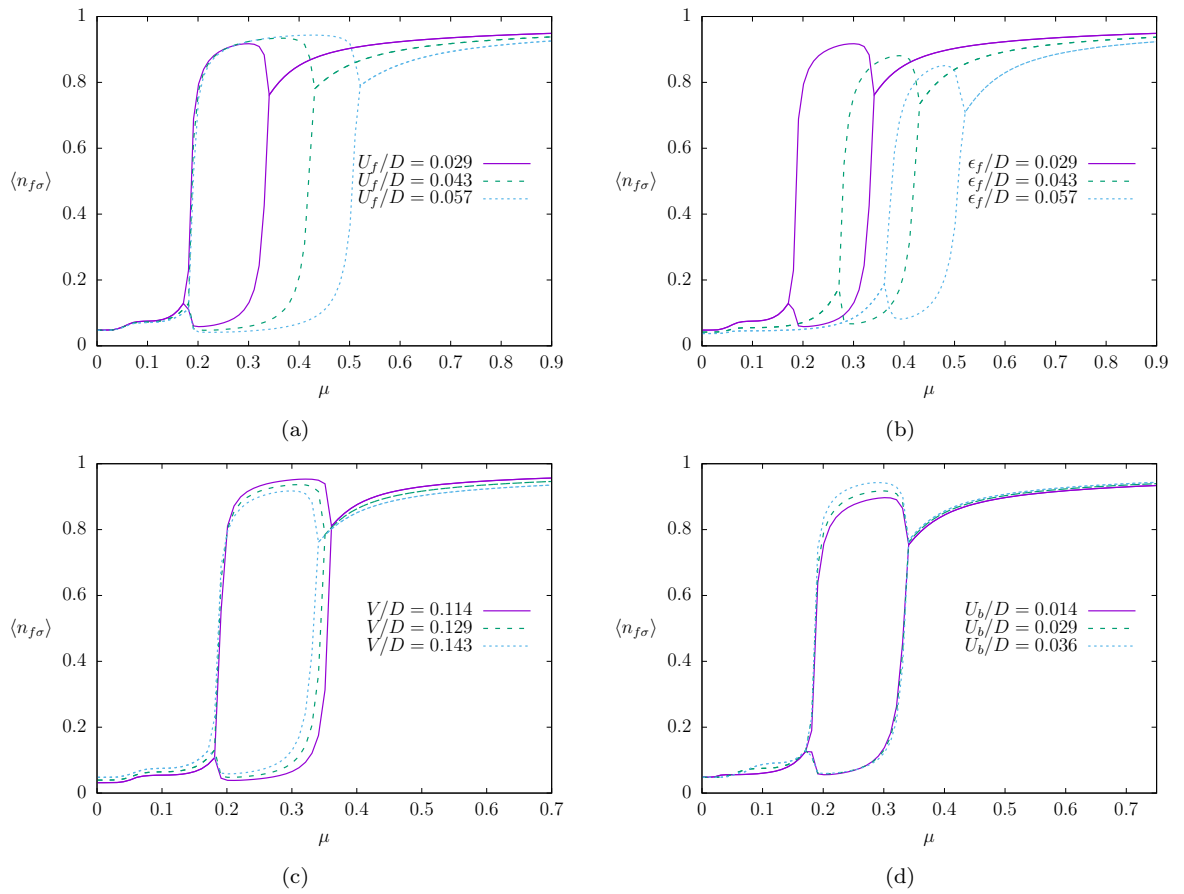


Figura 3.12: Média de ocupação de elétrons com spin up e down na impureza para  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  constante igual a 0.5 e: (a)  $\epsilon_f/D = U_b/D = 0.029$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_f/D = 0.029$  (linha cheia),  $U_f/D = 0.043$  (linha tracejada),  $U_f/D = 0.057$  (linha pontilhada); (b)  $U_f/D = U_b/D = 0.029$ ,  $V/D = 0.14$  e  $\epsilon_f/D = 0.029$  (linha cheia),  $\epsilon_f/D = 0.043$  (linha tracejada),  $\epsilon_f/D = 0.057$  (linha pontilhada); (c)  $\epsilon_f/D = U_b/D = U_f/D = 0.029$  e  $V/D = 0.114$  (linha cheia),  $V/D = 0.129$  (linha tracejada),  $V/D = 0.143$  (linha pontilhada); (d)  $\epsilon_f/D = U_f/D = 0.029$ ,  $V/D = 0.14$  e  $U_b/D = 0.014$  (linha cheia),  $U_b/D = 0.029$  (linha tracejada),  $U_b/D = 0.036$  (linha pontilhada).



# Capítulo 4

## Conclusão

Nesse trabalho foi proposto um hamiltoniano que descreve impurezas adsorvidas em uma rede hexagonal tipo grafeno. A rede tipo grafeno foi modelada pelo hamiltoniano de *tight binding* do grafeno [12] adicionado de um termo de Hubbard [45, 43, 44] em apenas uma das sub-redes. A impureza foi descrita conforme o modelo de Anderson [40].

Esse hamiltoniano foi resolvido por meio da técnica de equações de movimento aplicada a funções de Green retardadas. A partir das funções de Green do sistema, pôde-se encontrar a média do número de ocupação, a magnetização e a condutância adimensional (segundo a aproximação de Kubo para um sistema de ponto quântico) da impureza.

Essas grandezas foram calculadas para duas aproximações do termo da média de ocupação da sub-rede  $B$  ( $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$ ). Na primeira aproximação  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  foi aproximado pelo valor obtido em uma rede tipo grafeno sem impureza e calculado em pontos próximos aos cones de Dirac do grafeno, onde  $\frac{t\Phi(\vec{k})}{U_b} \ll 1$ , além de considerar a temperatura aproximadamente zero. Na segunda aproximação, o termo  $\langle n_{b\vec{k}\sigma} \rangle$  foi considerado constante para qualquer valor de  $\vec{k}$ , também em temperatura nula.

Os valores numéricos das grandezas escolhidas foram obtidos por meio de um programa escrito em linguagem Fortran, onde a média do operador número é calculada de forma autoconsistente. Dados os parâmetros de interação de Hubbard na sub-rede  $B$  ( $U_b$ ), interação de Hubbard da impureza ( $U_f$ ), interação de hibridização ( $V$ ) e a energia cinética do elétron da impureza ( $\epsilon_f$ ), a média de ocupação da impureza ( $\langle n_{f\sigma} \rangle$ ) e a condutância adimensional ( $G/G_0$ ) foram apresentadas em função do potencial químico ( $\mu$ ) onde os gráficos encontrados mostram a formação de momento magnético localizado para certos valores dos parâmetros iniciais e do potencial químico.

Desses, o único dos parâmetros que não afetou a formação de momento magnético foi  $U_b$ . Supõe-se que esse comportamento é devido às aproximações usadas como, por exemplo, considerar que a impureza não afeta a média de ocupação da sub-rede  $B$  e o limite de  $\vec{k}$  próximo aos pontos de Dirac. Notou-se que as condições de formação de momentos magnéticos são diferentes comparadas ao modelo de impurezas em metais onde não há magnetização para valores de  $\mu < \epsilon_f$ . A largura da região de magnetização aumenta conforme aumenta o valor de  $U_f$ , translada para valores maiores de  $\mu$  conforme aumenta o valor de  $\epsilon_f$  e é pouco afetada pelos valores de  $V$  e  $U_b$ .

O gráfico da condutância adimensional em função de  $\mu$  mostrou picos com valores finitos e quando comparado com a média do número de ocupação é possível associar a localização desses picos aos valores de  $\mu$  onde há transição da fase magnética para a não magnética e vice-versa. Isso sugere que a condutância adimensional pode ser usada para determinar se há ou não uma magnetização, já que são vistos dois picos de condutância quando há possibilidade de magnetização e somente um caso contrário, além do mais, a magnetização é diferente de zero na região entre os picos de condutância. Foi constatado que todos os parâmetros alteram a amplitude de pelo menos um dos picos de condutância.

Por fim, fica a perspectiva de um estudo de Teoria de Funcional de Densidade de impurezas em uma rede favo de mel com interações de Hubbard heterogêneas, para fins de comparação com o modelo apresentado.

# Referências Bibliográficas

- 1 OGANOV, A. R. et al. Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, v. 75, n. 1, p. 47–77, 2013.
- 2 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- 3 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- 4 BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 8, p. 574–578, 2010.
- 5 CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic Chemistry*. New York: Oxford University Press Inc., 2012.
- 6 HITOTUZI, N. L. *Os Fundamentos da Física dos Férmions de Dirac sem Massa e o Grafeno*. 2019. Monografia (Bacharel em Física), Universidade Federal do Amazonas, Manaus.
- 7 BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. New York: Oxford university press Inc., 2004.
- 8 UCHOA, B. et al. Localized magnetic states in graphene. *Physical review letters*, APS, v. 101, n. 2, p. 026805 – 1–4, 2008.
- 9 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 10 BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- 11 KHARISOV, B.; KHARISSOVA, O. *Carbon Allotropes: Metal-complex chemistry, properties and applications*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2019.
- 12 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- 13 BRODIE, B. C. Xiii. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society London, n. 149, p. 249–259, 1859.
- 14 BOEHM, H.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon*, Elsevier, v. 24, n. 2, p. 241–245, 1986.

- 15 AVOURIS, P.; DIMITRAKOPOULOS, C. Graphene: synthesis and applications. *Materials Today*, v. 15, n. 3, p. 86–97, 2012.
- 16 RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A.; BANKS, C. E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, v. 17, n. 9, p. 426–432, 2014.
- 17 BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, Elsevier, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, 2008.
- 18 SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, APS, v. 53, n. 26, p. 2449–2452, 1984.
- 19 ARCO, L. G. D. et al. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 2865–2873, 2010.
- 20 KHAI, T. V. et al. A two-step method for the preparation of highly conductive graphene film and its gas-sensing property. *Materials Sciences and Applications*, Scientific Research Publishing, v. 6, n. 11, p. 963–977, 2015.
- 21 CHUNG, C. et al. Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 46, n. 10, p. 2211–2224, 2013.
- 22 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.
- 23 HUH, S. H. Thermal reduction of graphene oxide. *Physics and Applications of Graphene-Experiments*, InTech New York, p. 73–90, 2011.
- 24 CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, Elsevier, v. 48, n. 4, p. 1146–1152, 2010.
- 25 CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.
- 26 BERGER, C. et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 52, p. 19912–19916, 2004.
- 27 MUÑOZ, R.; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. Review of cvd synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, Wiley Online Library, v. 19, n. 10-11-12, p. 297–322, 2013.
- 28 COOPER, D. R. et al. Experimental review of graphene. *International Scholarly Research Notices*, Hindawi, v. 2012, 2012.
- 29 XU, M. et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 5, p. 3766–3798, 2013.
- 30 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 6, p. 404–409, 2004.

- 31 TUSCHE, C.; MEYERHEIM, H.; KIRSCHNER, J. Observation of depolarized zno (0001) monolayers: formation of unreconstructed planar sheets. *Physical review letters*, APS, v. 99, n. 2, p. 026102 – 1–4, 2007.
- 32 HONG, H.-K. et al. Atomic scale study on growth and heteroepitaxy of zno monolayer on graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 17, n. 1, p. 120–127, 2017.
- 33 TAKEDA, K.; SHIRAISHI, K. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 20, p. 14916–14922, 1994.
- 34 CAHANGIROV, S. et al. Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 23, p. 236804 – 1–4, 2009.
- 35 SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007.
- 36 MANADÉ, M.; VIÑES, F.; ILLAS, F. Transition metal adatoms on graphene: a systematic density functional study. *Carbon*, Elsevier, v. 95, p. 525–534, 2015.
- 37 NETO, A. C. et al. Adatoms in graphene. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 149, n. 27-28, p. 1094–1100, 2009.
- 38 MONTEIRO, J.; FROTA, H. Graphene on a hexagonal lattice substrate with on-site hubbard interaction. *Solid State Communications*, v. 328, p. 114250 – 1–6, 2021.
- 39 MONTEIRO, J. R. M. *Estudo ab initio por DFT+U de monocamadas de  $Sn_{x-1}SeAg_x$ ,  $SnSe_{1-x}Ag_x$  e  $ZnX$  ( $X = O, S, Se, Te$ )*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021.
- 40 ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, APS, v. 124, n. 1, p. 41–53, 1961.
- 41 HU, F. et al. Magnetic impurities in graphene. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 7, p. 075414 – 1–6, 2011.
- 42 GHOSH, A.; MONTEIRO, J.; FROTA, H. Tunneling in presence of magnetic impurities in graphene. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 291, p. 1–6, 2019.
- 43 GUTZWILLER, M. C. Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals. *Physical Review Letters*, APS, v. 10, n. 5, p. 159–162, 1963.
- 44 KANAMORI, J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. *Progress of Theoretical Physics*, Oxford University Press, v. 30, n. 3, p. 275–289, 1963.
- 45 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.
- 46 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976. (HRW international editions).
- 47 BERNAL, J. D. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 106, n. 740, p. 749–773, 1924.

- 48 NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- 49 KRETININ, A. et al. Quantum capacitance measurements of electron-hole asymmetry and next-nearest-neighbor hopping in graphene. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 16, p. 165427 – 1–9, 2013.
- 50 PAVARINI, E.; COLEMAN, P.; KOCH, E. *Many-body physics: from kondo to hubbard*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2015.
- 51 KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of theoretical physics*, Oxford University Press, v. 32, n. 1, p. 37–49, 1964.
- 52 GREEN, G. *An Essay on the Application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism*. Nottingham: [s.n.], 1828.
- 53 CHALLIS, L.; SHEARD, F. The green of green's functions. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 56, n. 12, p. 41–46, 2003.
- 54 MAHAN, G. D. *Many-particle physics*. 2. ed. New York: Plenum Press, 1990. (Physics of solids and liquids).
- 55 KOTOV, V. N. et al. Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 84, n. 3, p. 1067–1125, 2012.
- 56 SORELLA, S.; TOSATTI, E. Semi-metal-insulator transition of the hubbard model in the honeycomb lattice. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 19, n. 8, p. 699–704, 1992.
- 57 WEHLING, T. et al. Strength of effective coulomb interactions in graphene and graphite. *Physical review letters*, APS, v. 106, n. 23, p. 236805 – 1–4, 2011.
- 58 SHOKRI, A.; YAZDANI, A.; RAHIMI, K. Possible bandgap values of graphene-like zno in density functional theory corrected by the hubbard u term and hse hybrid functional. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 22, p. 100756 – 1–13, 2020.
- 59 PRESS, W. H. et al. *Numerical recipes: The art of scientific computing*. Cambridge: Cambridge university press, 2007.