



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---



MARIANO FAUSTINO MARTINS AROUCHE SOBRINHO

**Momentos magnéticos localizados em grafeno  
com interação spin-órbita de Rashba**

Manaus

2024

MARIANO FAUSTINO MARTINS AROUCHE SOBRINHO

**Momentos magnéticos localizados em grafeno  
com interação spin-órbita de Rashba**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas, no Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota

Manaus

2024

## Ficha Catalográfica

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

A771m Arouche Sobrinho, Mariano Faustino Martins  
Momentos magnéticos localizados em grafeno com interação  
spin-órbita de Rashba / Mariano Faustino Martins Arouche Sobrinho  
. 2024  
62 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Hidembergue Ordozgoith da Frota  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Grafeno. 2. Modelo de Anderson. 3. Aproximação de Campo  
Médio. 4. Acoplamento spin-órbita de Rashba. I. Frota,  
Hidembergue Ordozgoith da. II. Universidade Federal do Amazonas  
III. Título

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, José de Ribamar Martins Arouche e Ivanilce de Souza Arouche, pelo amor incondicional e por sempre priorizarem a educação de seus filhos.

Ao Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota, meu orientador, por sua orientação precisa, paciência e contribuições valiosas para minha formação acadêmica.

Aos colegas da pós-graduação, pelo ambiente colaborativo e amizade que enriqueceram minha jornada.

À Ursula de Moura Velilla, amiga querida, pelo apoio moral e companheirismo constantes.

À CAPES, pelo suporte financeiro, essencial para a realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta etapa, minha sincera gratidão.

## RESUMO

Este trabalho explora os momentos magnéticos de impurezas no grafeno sob a influência do acoplamento spin-órbita de Rashba. Como modelo estudado nesta Dissertação, tomou-se uma folha de grafeno, à qual se introduziu o acoplamento spin-órbita de Rashba e a impureza de Anderson adsorvida sobre à sua superfície. Inicialmente, escreveu-se os componentes do modelo estudado em termos das coordenadas espaciais e, em seguida, por meio de uma transformação de Fourier, essas componentes foram reescritas nas coordenadas dos momentos, que são apropriadas para o estudo das propriedades eletrônicas do modelo. Como usual na literatura, o Hamiltoniano correspondente à folha do grafeno foi descrito na aproximação de *tight-binding*. Considerando que a impureza de Anderson é constituída por um termo que representa a interação de Coulomb entre dois elétrons no mesmo orbital, a diagonalização do modelo estudado torna-se complexa, exigindo técnicas de muitos corpos que fogem do escopo desta dissertação. Em razão disso, utilizou-se o método da aproximação de campo médio para o Hamiltoniano da impureza de Anderson, de maneira que o Hamiltoniano do modelo foi tratado nessa aproximação. Nesse método, o número de ocupação do orbital da impureza de Anderson, que passa a compor o Hamiltoniano do modelo, é inicialmente desconhecido, o que torna necessário, paralelamente ao cálculo das propriedades eletrônicas, obtê-lo autoconsistentemente. Para obter essas propriedades, escreveu-se o Hamiltoniano do modelo em termos de sua matriz equivalente, em uma base apropriada, formada pelos operadores criação e destruição que o descrevem. Por meio de um algoritmo numérico implementado em Python, o Hamiltoniano é diagonalizado de forma autoconsistente à temperatura zero, possibilitando a análise das bandas de energia, da densidade de estados (DOS), da densidade de estados parcial (PDOS) e da magnetização da impureza de Anderson. Observou-se que, a presença de impurezas forma momentos magnéticos sem criar gaps de energia nos pontos de Dirac. Porém, em certas regiões do espaço paramétrico do modelo, a introdução do acoplamento spin-órbita de Rashba elimina esses momentos magnéticos e introduz um gap energético nos pontos de Dirac, destacando o papel crítico do acoplamento spin-órbita na modulação das propriedades magnéticas e eletrônicas do grafeno.

**Palavras-chave:** Grafeno, Modelo de Anderson, Aproximação de Campo Médio, acoplamento spin-órbita de Rashba.

# ABSTRACT

This work explores the magnetic moments of impurities in graphene under the influence of Rashba spin-orbit coupling. The model studied in this Dissertation is made up of a graphene sheet, to which the Rashba spin-orbit coupling was introduced and the Anderson impurity adsorbed on its surface. Initially, the components of the studied model were written in terms of spatial coordinates and then, through a Fourier transformation, these components were rewritten in moment coordinates, which are appropriate for studying the electronic properties of the model. As usual in the literature, the Hamiltonian corresponding to the graphene sheet was described in the *tight-binding* approximation. Considering that the Anderson impurity is constituted by a term that represents the Coulomb interaction between two electrons in the same orbital, the diagonalization of the studied model becomes complex, requiring many-body techniques that are beyond the scope of this dissertation. For this reason, the mean field approximation method was used for the Hamiltonian of the Anderson impurity, so that the Hamiltonian of the model was treated in this approximation. In this method, the occupation number of the Anderson impurity orbital, which makes up the Hamiltonian of the model, is initially unknown, Then, in parallel to the calculation of the electronic properties, this occupation number is calculated self-consistently. To obtain the electronic properties, the Hamiltonian of the model was written in terms of its equivalent matrix, in an appropriate base, formed by the creation and destruction operators that describe it. Using a numerical algorithm implemented in Python, the Hamiltonian is diagonalized in a self-consistent way at zero temperature, enabling the analysis of energy bands, density of states (DOS), partial density of states (PDOS) and impurity magnetization by Anderson. It was observed that the presence of impurities forms magnetic moments without creating energy gaps at the Dirac points. However, in certain regions of the model's parameter space, the introduction of Rashba spin-orbit coupling eliminates these magnetic moments and introduces an energetic gap at the Dirac points, highlighting the critical role of spin-orbit coupling in modulating magnetic and electronic properties. of graphene.

**Keywords:** Graphene, Anderson Model, Mean field approximation, Rashba spin-orbit coupling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- 1 Estrutura hexagonal do grafite, em (a) a célula unitária é identificada por WXYZ e compreende dois átomos distintos, denominados A e B. Os vetores de base da rede cristalina são representados por  $\vec{a}_1 = \overline{AA'}$  e  $\vec{a}_2 = \overline{AA''}$ . Em (b) a primeira zona de Brillouin assume a forma de um hexágono (WALLACE, 1947). . . . . 12
- 2 Imagem microscópica de uma folha de grafeno (POURAN, 2018), onde se destaca, em cor branca, um hexágono perfeito como parte da sua estrutura hexagonal, cujas arestas têm comprimento de 1.42Å (COOPER et al., 2012). . . . . 14
- 3 Espectro de energia do grafeno em função do vetor número de ondas em duas dimensões. No destaque apresenta-se o cone de Dirac localizado no ponto de simetria  $\vec{K}$ , conhecido como ponto  $\vec{K}$  de Dirac. (NETO et al., 2009). . . . . 16
- 4 Condutividade elétrica  $\sigma$  do grafeno em função da voltagem  $V_g$ . Acima, a imagem de microscópio eletrônico de varredura do dispositivo experimental usado. As cores falsas são escolhidas para corresponder às cores reais vistas em um microscópio óptico para grandes áreas do mesmo material (NETO et al., 2009). . . . . 18
- 5 Rede Bravais do grafeno no espaço real (a) e no espaço recíproco (b). Adaptado de (NETO et al., 2009) . . . . . 21
- 6 A densidade de estados do grafeno (DOS) calculada por diferentes métodos: (a) histograma, (b) suavização Gaussiana ( $\sigma = 0.01$ ) e (c) suavização Lorentziana ( $\gamma = 0.02$ ). . . . . 25
- 7 Representação do Modelo de Anderson para os possíveis estados do nível de energia da impureza: a) desocupado; b) ocupado por dois elétrons; ou c) ocupado por um único elétron. Com  $\varepsilon_F$  indicando o Nível de Fermi do metal. . . . . 30

- 8 Fluxograma do algoritmo autoconsistente empregado para o cálculo do valor médio no número de ocupação do sítio de impureza em um ponto  $(k_x, k_y)$ . . . . . 42
- 9 Bandas de energia do grafeno puro (a) e com acoplamento RSO (b-d), calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. As variações do acoplamento são exploradas na sequência (a)  $\lambda_R = 0meV$ , (b)  $\lambda_R = 100meV$ , (c)  $\lambda_R = 150meV$  e (d)  $\lambda_R = 200meV$ . . . . . 45
- 10 À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/2$  e  $U = t$ . As variações do parâmetro de hibridização  $\Gamma$  são exploradas nos gráficos (a)  $\Gamma = t/4$ , (b)  $\Gamma = t$  e (c)  $\Gamma = 2t$ . . . . . 47
- 11 À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\Gamma = t/2$  e  $U = t$ . As variações do parâmetro  $\epsilon_d$  são exploradas nos gráficos (a)  $\epsilon_d = -t/2$ , (b)  $\epsilon_d = -t/3$  e (c)  $\epsilon_d = -t/4$ . . . . . 49
- 12 À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/4$  e  $\Gamma = t/2$ . As variações do parâmetro  $U$  são exploradas nos gráficos (a)  $U = t$ , (b)  $U = 2t$  e (c)  $U = 3t$ . . . . . 50

- 13 Magnetização, em unidades de magneton de Bohr  $\mu_B$ , da impureza em função da interação Coulombiana  $U$  para diferentes valores da energia da impureza  $\epsilon_d = -t/2$  (verde),  $-t/3$  (azul) e  $-t/4$  (vermelho). Estes resultados foram obtidos a partir da equação 2.28, cujo cálculo foi obtido para 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, mantendo fixo  $\Gamma = t/2$ . . . . . 51
- 14 Magnetização, em unidades de magneton de Bohr  $\mu_B$ , da impureza em função da energia da impureza  $\epsilon_d$  para diferentes valores da interação Coulombiana  $U = t$  (verde),  $2t$  (azul) e  $3t$  (vermelho). Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, mantendo fixo  $\Gamma = t/2$ . . . . . 52
- 15 À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza sob a influência do acoplamento spin-órbita de Rashba, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/4$ ,  $\Gamma = t/2$  e  $U = 2t$ . As variações do parâmetro  $\lambda_R$  são exploradas nos gráficos (a)  $\lambda_R = 0.0meV$ , (b)  $\lambda_R = 100meV$ , (c)  $\lambda_R = 150meV$  e (d)  $\lambda_R = 200meV$ . . . . . 54
- 16 Ampliação centralizando no ponto  $K$ . À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza sob a influência do acoplamento spin-órbita de Rashba, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/4$ ,  $\Gamma = t/2$ ,  $U = 2t$  e  $\lambda_R = 200meV$ . . . . . 54

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
1.1	Uma breve história do grafeno . . . . .	10
1.2	Propriedades únicas do grafeno . . . . .	15
1.3	Objetivos . . . . .	19
1.3.1	Objetivos Gerais . . . . .	19
1.3.2	Objetivos Específicos . . . . .	19
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>20</b>
2.1	Grafeno: estrutura e propriedades . . . . .	20
2.2	Método tight-binding . . . . .	22
2.3	Densidade de Estados . . . . .	24
2.4	Acoplamento Spin-Órbita de Rashba . . . . .	26
2.5	Modelo de Anderson de uma impureza . . . . .	28
2.6	Teoria do Campo Médio . . . . .	30
<b>3</b>	<b>O Modelo</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>36</b>
4.1	Grafeno com acoplamento Spin-Órbita de Rashba . . . . .	36
4.2	Grafeno com uma impureza magnética . . . . .	39
4.3	O Hamiltoniano do modelo na aproximação de campo médio . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>56</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o grafeno tem se destacado como um material de grande interesse científico e tecnológico. Ele é composto de uma camada bidimensional de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal estritamente plana, cujo empilhamento constitui o cristal grafite, e exibe propriedades eletrônicas e estruturais únicas. Sua alta condutividade elétrica, elevada mobilidade dos elétrons e excelente resistência mecânica (aproximadamente 200 vezes maior que a do aço por unidade de peso), o tornam um candidato promissor para aplicações em eletrônica, spintrônica, nanotecnologia e energia.(NETO et al., 2009)

## 1.1 Uma breve história do grafeno

O nome grafite, do gênero feminino, foi cunhado pelo químico mineralogista alemão Abraham Gottlob Werner em 1789, a partir da palavra grega *graphein*, que significa escrever, ressaltando, assim, a então principal utilização da grafite como um dos componentes na fabricação de lápis de escrever. É diferente da palavra grafite, do gênero masculino, que tem sua origem no italiano *graffito*, para inscrição na pedra em baixo relevo, que remonta a 1550, tomando no século 20 a conotação de arte urbana que recobre muros e paredes de edifícios. (GUPTA, 2018) Usando o método da difração de raios-X em pó, criado em 1913 por W. Friedrich (FRIEDRICH, 1913), em 1916, Debye e Scherrer (DEBYE; SCHERRER, 1916) determinaram pela primeira vez a estrutura da grafite. Em 1919, usando a mesma técnica da difração de raios-X em pó, essa estrutura foi estudada em detalhes por V. Kohlschütter e P. Haenni (KOHLSCHÜTTER; HAENNI, 1919). Finalmente, em 1924, J. D. Bernal (BERNAL, 1924) e O. Hassel e H. Mark (HASSEL; MARK, 1924), obtiveram a estrutura cristalina do cristal da grafite usando difração de raios-X. As primeiras imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) para cristais de

grafite com poucas camadas foram obtidas em 1948 por G. Ruess e F. Vogt (RUESS; VOGT, 1948). Um estudo pormenorizado da grafite lamelar com poucas camadas foi apresentado em 1962 por Boehm et al. (BOEHM et al., 1962a)

Teoricamente, os estudos sobre o grafeno remontam há mais de setenta e cinco anos, com o trabalho pioneiro de P. R. Wallace (WALLACE, 1947), que usou a aproximação *tight-binding* para calcular a estrutura de bandas na primeira zona de Brillouin de um plano estruturante do grafite, conhecido hoje como grafeno. Considerando que o espaçamento entre duas camadas de grafite de  $3.37\text{\AA}$  é bem maior do que o espaçamento de  $1.42\text{\AA}$  dos átomos em uma camada hexagonal, como uma primeira aproximação no tratamento do cristal de grafite, ele desprezou as interações entre os planos de grafite e considerou que a condução elétrica ocorresse apenas nas suas camadas. Para consecução dos seus cálculos, ele utilizou a célula unitária apresentada na figura 1 (a), contendo dois átomos, designados por A e B, com os seguintes parâmetros de rede:  $a_1 = AA' = a_2 = AA'' = 1.42\sqrt{3}\text{\AA} = 2.46\text{\AA} = a$ . Os vetores da rede recíproca têm magnitude  $2/\sqrt{3}a$ , nas direções  $AB$  e  $AZ$ , formando também uma rede hexagonal, como mostrado na figura 1 (b), cujos lados são distantes do centro do hexágono de  $1/\sqrt{3}a$ . Como resultados dos seus cálculos na aproximação *tight-binding*, ele observou que a condutividade elétrica da grafite paralela aos seus planos é 100 vezes maior que a condutividade elétrica perpendicular aos seus planos, o que já prenunciava teoricamente a alta condutividade elétrica do grafeno. Usando a estrutura de banda bidimensional obtida por Wallace (WALLACE, 1947), J. W. McClure calculou a suscetibilidade magnética de elétrons de condução da grafite (MCCLURE, 1956). Slonczewski e Weiss, aplicando teoria de perturbação, tendo como base as funções de onda de uma camada bidimensional da grafite obtidas por Wallace, estenderam esses cálculos e obtiveram a estrutura de bandas da grafite em três dimensões (SLONCZEWSKI; WEISS, 1958).

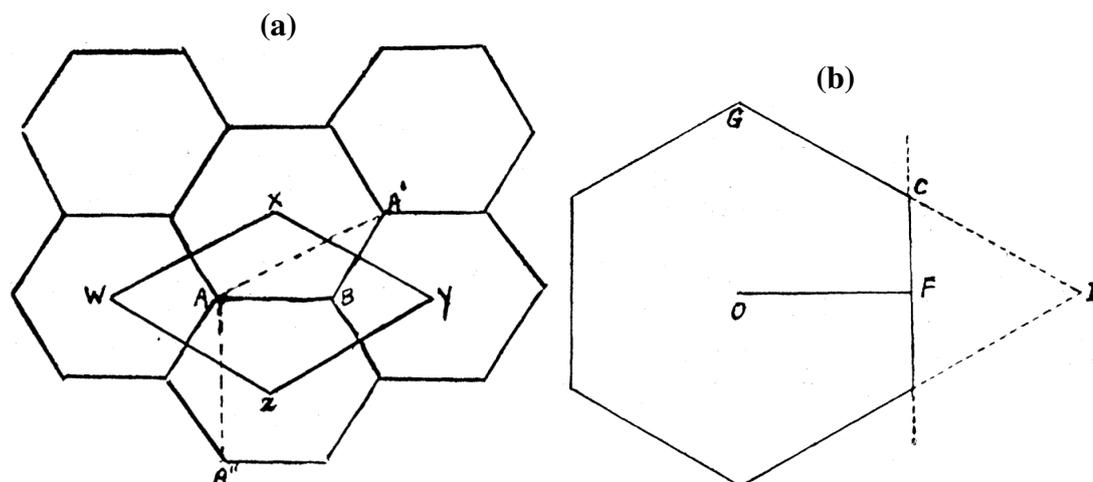


Figura 1: Estrutura hexagonal do grafite, em (a) a célula unitária é identificada por WXYZ e compreende dois átomos distintos, denominados A e B. Os vetores de base da rede cristalina são representados por  $\vec{a}_1 = \overline{AA'}$  e  $\vec{a}_2 = \overline{AA''}$ . Em (b) a primeira zona de Brillouin assume a forma de um hexágono (WALLACE, 1947).

Estudos teóricos apontavam para a impossibilidade da existência de cristais estritamente bidimensionais. Os primeiros a manifestarem essa conclusão foram Peierls (PEIERLS, 1935) e Landau (LANDAU, 1937; LANDAU; LIFSHITZ, 2013), argumentando que, em qualquer temperatura, as flutuações na energia térmica produziriam deslocamentos dos átomos tão grandes que seriam comparáveis às distâncias interatômicas nas redes cristalinas bidimensionais. Essas conclusões teóricas foram posteriormente corroboradas por Mermin (MERMEN, 1968).

Entretanto, em 2003, o físico russo Andre Geim teve a inusitada ideia de usar uma fita adesiva para, paciente e persistentemente, produzir o primeiro cristal de uma única camada de grafite, ao colar um pequeno pedaço de grafite na superfície adesiva da fita e realizar o procedimento de colar e descolar a fita por um grande número de vezes. Ao longo desse processo, Geim e seus colaboradores obtiveram flocos de grafite com número de camadas cada vez menores, até conseguirem flocos com apenas uma camada de grafite, obtendo, assim, pela primeira vez, o grafeno. A propósito, em uma tradução livre, por ocasião de uma entrevista em 2008 no *Sciencewatch website*, Andre Geim fez o seguinte comentário sobre o processo mecânico de desfolhamento da grafite:

*Você coloca [fita adesiva] sobre a grafite ou sobre a mica e descasca a camada superior. Há flocos de grafite que saem na sua fita. Aí você dobra a fita ao meio e a cola nos flocos e os divide novamente. E você repete esse procedimento 10 ou 20 vezes. Cada vez, os flocos se dividem em flocos cada vez mais finos. No final você fica com flocos muito finos presos à fita. Você dissolve a fita e tudo se dissolve junto.*

Desde o primeiro estudo teórico sobre o grafeno, produzido por P. R. Wallace, transcorreram cinquenta e sete anos até a sua sintetização em 2004 por Novoselov et al. com a publicação do artigo intitulado *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films* (NOVOSELOV et al., 2004), cuja descoberta deu a Andre Geim e Konstantin Novoselov o prêmio Nobel de Física de 2010, por seus experimentos inovadores em relacionados ao material bidimensional grafeno. Bem antes da obtenção do grafeno, o termo "grafeno" foi cunhado em 1962 por Boehm et al. (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1994; BOEHM et al., 1962b), pela composição da palavra "grafite" com o sufixo "ene", para descrever uma folha de grafite de uma única camada. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a palavra grafeno deve ser usada somente quando se estiver tratando das reações, das relações estruturais ou de qualquer outra propriedade de uma camada individual de átomos de carbono. Portanto, segundo esse compêndio de tecnologia, é incorreto usar para uma única camada um termo que inclua a palavra grafite, que pode implicar em uma estrutura tridimensional, tais como camadas de grafite, camadas de carbono ou folhas de carbono (GRAPHENE..., 2019).

A fim de se conciliar a teoria com o experimento, tem-se arguido que os cristais bidimensionais têm sido obtidos a partir de cristais tridimensionais, sendo mantidos em um estado metaestável, de maneira que o seu tamanho muito reduzido, muito menor que 1 mm, e as suas fortes interações interatômicas impedem que flutuações térmicas, mesmo a alta temperatura, levem a deslocamentos comparáveis com as suas distância interatômicas (LANDAU, 1937; MERMIN, 1968). Ou ainda, argumenta-se que as folhas de grafeno suspensas não são perfeitamente planas: elas exibem rugosidade microscópica intrínseca, de modo que a normal da superfície varia em vários graus e as deformações fora do plano atingem 1 nm de dimensão (MEYER et al., 2007; NELSON; PIRAN; WEINBERG, 2004).

Desde o trabalho seminal de Novoselov et al. (NOVOSELOV et al., 2004), cientistas de todo o mundo se voltaram para o estudo do novo material grafeno, visando as

possíveis aplicações tecnológicas. A sua área específica de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  é muito maior do que as áreas específicas do negro de carbono (menor que  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e do nanotubo de carbono, que varia de 100 a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (BONACCORSO et al., 2015). Na figura 2 apresentamos uma imagem microscópica em cor falsa (amarelo) de uma folha de grafeno obtida por microscopia de sonda de varredura com resolução suficiente para se observar com bastante clareza a sua estrutura hexagonal (POURAN, 2018). Essa estrutura pode ser concebida como a intercalação de duas redes cristalinas triangulares, chamadas de rede A e B, com as quais pode-se calcular a estrutura de bandas de energia usando-se a aproximação *tight-binding* (COOPER et al., 2012). A hibridização orbital tipo  $sp^2$  entre os átomos de carbono formada pela combinação dos orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ , que dão origem à ligação  $\sigma$ , garante a estabilidade da estrutura do grafeno. As ligações  $\pi$ , resultante dos elétrons nos orbitais  $p_z$ , hibridizam-se entre si para formar as bandas de energia  $\pi$  e  $\pi^*$ , que se tocam formando dois cones de Dirac ligados pelos seus vértices, dando origem às propriedades únicas do grafeno. Os experimentos com o grafeno suspenso, isto é, apoiado em suas extremidades, como por exemplo, os de padrão de difração de elétrons, têm, mostrado que a folha de grafeno apresenta ondulações de amplitude da ordem de 1 nm devido à sua instabilidade que pode estar associada à acima mencionada instabilidade termodinâmica dos cristais bidimensionais (GEIM; NOVOSELOV, 2007; FASOLINO; LOS; KATSNELSON, 2007; CARLSSON, 2007).

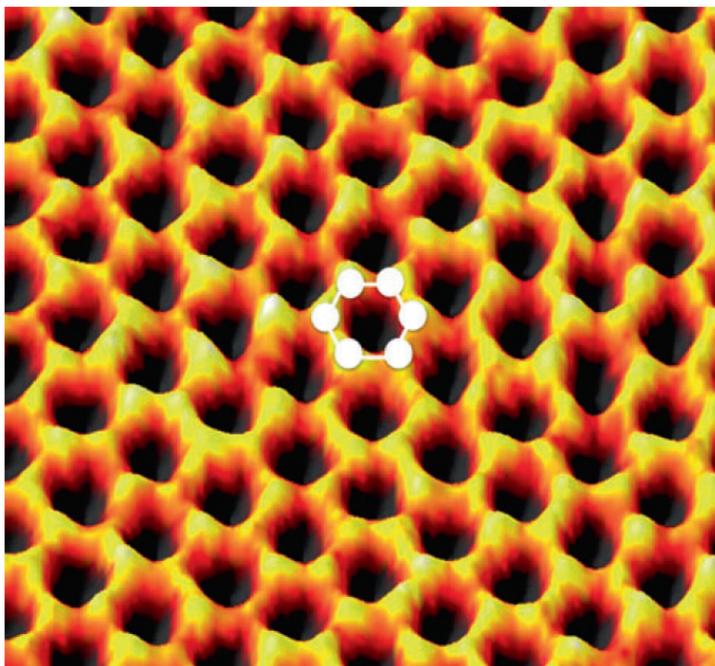


Figura 2: Imagem microscópica de uma folha de grafeno (POURAN, 2018), onde se destaca, em cor branca, um hexágono perfeito como parte da sua estrutura hexagonal, cujas arestas têm comprimento de  $1.42\text{\AA}$  (COOPER et al., 2012).

## 1.2 Propriedades únicas do grafeno

Como o grafeno se constitui em um sistema de estrutura bidimensional de átomos de carbono, ele apresenta superfície dos dois lados, podendo os seus átomos participarem de reações químicas com outros átomos pelos seus dois lados, o que, sob determinadas condições, lhe confere uma capacidade de reatividade química muito forte. Essa estrutura hexagonal confere ao grafeno um grande diferencial em relação aos seus alótropos dado pela sua maior densidade de átomos superficiais. Por outro lado, os defeitos na folha de grafeno contribuem para o crescimento da sua reatividade química. P. A. Denis e F. Iribarne mostraram por meio de cálculos de primeiros princípios, usando a teoria do funcional densidade (DFT), que o aumento da reatividade da folha de grafeno é fortemente dependente do grupo funcional a ser adsorvido e do número de grupos funcionais adsorvidos (DENIS; IRIBARNE, 2013).

Devido a sua estrutura hexagonal, a aproximação *tight-binding* fornece as energias dos elétrons do grafeno em função do vetor de onda  $\vec{k}$  representadas pela função:

$$E(k_x, k_y) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left( 1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)}, \quad (1.1)$$

onde  $\gamma_0 \approx 2.8eV$  é a energia de hibridização entre os primeiros vizinhos,  $a$  é o parâmetro de rede de aproximadamente  $2.46\text{\AA}$ , e os sinais (+) e (-) referem-se às bandas de valência e de condução, respectivamente (NETO et al., 2009). Na figura 3 mostramos o espectro de energia do grafeno obtido a partir da equação 1.1. Observa-se que a banda de condução e a banda de valência tocam-se no ponto de simetria  $\vec{K}$  da rede recíproca, denominado ponto de Dirac. Por essa razão, o grafeno é considerado um semiconductor de gap zero. Próximo ao ponto de Dirac, de vetor de onda  $\vec{K}$ , o espectro de energia torna-se linear. Escrevendo-se a equação 1.1 em relação ao ponto de Dirac, fazendo-se  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$ , em primeira ordem em  $q$ , obtemos  $E(q) = \pm v_F |q|$ , onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi dada por  $v_F = \frac{3ta}{2}$  e  $t$  é a energia de acoplamento entre as redes A e B. Dessa equação tira-se que  $v_F \sim c/300$  em que  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Em três dimensões no espaço dos vetores de onda essa linearidade representa um cone de revolução com vértice centrado no ponto  $\vec{K}$  de Dirac. A relação de linearidade da energia em função do vetor de onda é semelhante ao espectro de energia do fóton, ou seja, o elétron no grafeno pode ser descrito pela equação de Dirac com massa zero, o que motiva chamar os elétrons e buracos no grafeno de férmions de Dirac (SEMENOFF,

1984).

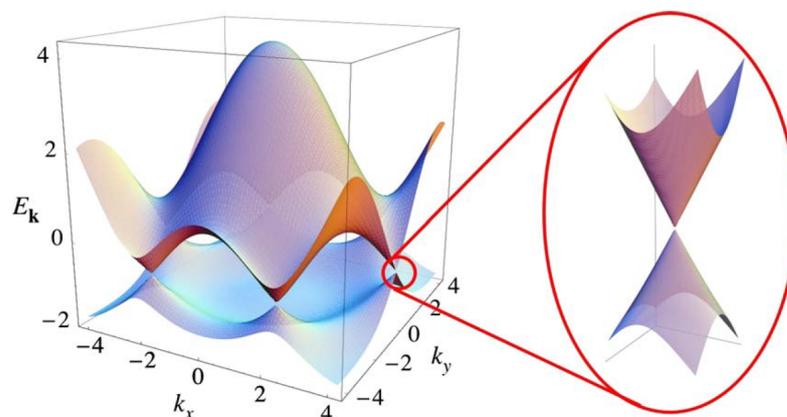


Figura 3: Espectro de energia do grafeno em função do vetor número de ondas em duas dimensões. No destaque apresenta-se o cone de Dirac localizado no ponto de simetria  $\bar{K}$ , conhecido como ponto  $\bar{K}$  de Dirac. (NETO et al., 2009).

As propriedades de transporte do grafeno surpreenderam os físicos teóricos e experimentais por suas novidades. Medidas experimentais mostraram que o grafeno apresenta uma extraordinária mobilidade eletrônica a temperatura ambiente  $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , aproximadamente igual à mobilidade dos buracos, (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Por outro lado, a resistividade elétrica da folha de grafeno é muito baixa, da ordem de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , menor que a resistividade da prata, que é o material com a menor resistividade elétrica conhecida para um metal a temperatura ambiente. Na figura 4 mostra-se a condutividade elétrica do grafeno em função da voltagem (NETO et al., 2009), que é pouco afetada pela temperatura e pelas impurezas. Nessa figura, observa-se um comportamento incomum. Mesmo a voltagem zero condutividade elétrica do grafeno apresenta um mínimo com valor diferente de zero. Algumas teorias apresentam o valor teórico da condutividade mínima de  $\sigma_0 = \frac{4e^2}{h}$  e outras  $\sigma_0 = \frac{4e^2}{\pi h}$  ou maior que isso (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Essas características do grafeno têm implicações significativas para a pesquisa e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos avançados, sensores, nanotecnologia e em outras áreas da ciência e tecnologia. Em decorrência disso, foi iniciada uma busca por materiais com propriedades semelhantes, eles são chamados de Materiais de Dirac 2D, geralmente possuem simetria de inversão espacial e possuem as vantagens do efeito Hall quântico, grande velocidade de Fermi e alta mobilidade de portadores (WANG; HAN, 2022) (FAN et al., 2023).

Em regimes de baixa energia, especificamente onde a aproximação de energia li-

near é aplicável (em torno de  $\vec{q} \approx 0.1nm^{-1}$ ), esses férmions comportam-se como se tivessem uma massa efetiva nula e apresentam comportamento quirial. A quiralidade nos férmions de Dirac do grafeno manifesta-se na correlação entre a direção do movimento do elétron e seu spin, uma relação que não se mantém sob inversão espacial. Esse comportamento quirial é responsável por fenômenos como o efeito Hall quântico anômalo, que é fundamental para entender as propriedades eletrônicas e de transporte do grafeno. (NETO et al., 2009) (SARMA et al., 2011). É chamado de anômalo porque se observa que o efeito Hall quântico do grafeno em relação à condutividade elétrica apresenta a sequência dos degraus deslocada de  $1/2$  em relação ao efeito Hall quântico padrão, multiplicado por 4. Esse comportamento é um efeito direto dos elétrons sem massa de Dirac do grafeno. Assim, a condutividade  $\sigma_{xy}$  no sentido transversal é dada por  $\sigma_{xy} = \pm(N + 1/2)e^2/h$ , onde  $N$  é o nível de Landau.

Os primeiros trabalhos experimentais sobre a condutividade térmica do grafeno apontavam para um elevado valor de  $5300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (BALANDIN et al., 2008), que é bem maior que a condutividade térmica da grafite pirolítica de  $2000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Mais recentemente, com outras técnicas de medição, valores bem menores foram encontrados, variando de  $1500$  a  $2500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente para uma folha de grafeno suspensa (CAI et al., 2010; FAUGERAS et al., 2010; XU et al., 2014).

As forças dissipativas de van der Waals no grafeno também apresentam características não usuais. Usando o método de aproximação RPA (*Random Phase Approximation*), Dobson e Rubio (DOBSON; RUBIO, 2005) demonstraram que, ao contrário do que ocorre nos materiais comuns, em que essa força varia inversamente com a quarta potência da distância, no grafeno ela varia inversamente com a terceira potência da distância.

Uma das aplicações que tem se mostrado mais desafiadora e inovadora é a utilização do grafeno no transporte de spin. Algumas características do grafeno levam a essas expectativas: a pequena interação spin-órbita e a quase ausência de momento magnético nuclear no átomo de carbono. Uma série de resultados experimentais têm sido desenvolvidos no processo de injeção e detecção de corrente de spin a temperatura ambiente, com boas possibilidades de futuras aplicações tecnológicas (TOMBROS et al., 2007; CHO; CHEN; FUHRER, 2007; OHISHI et al., 2007).

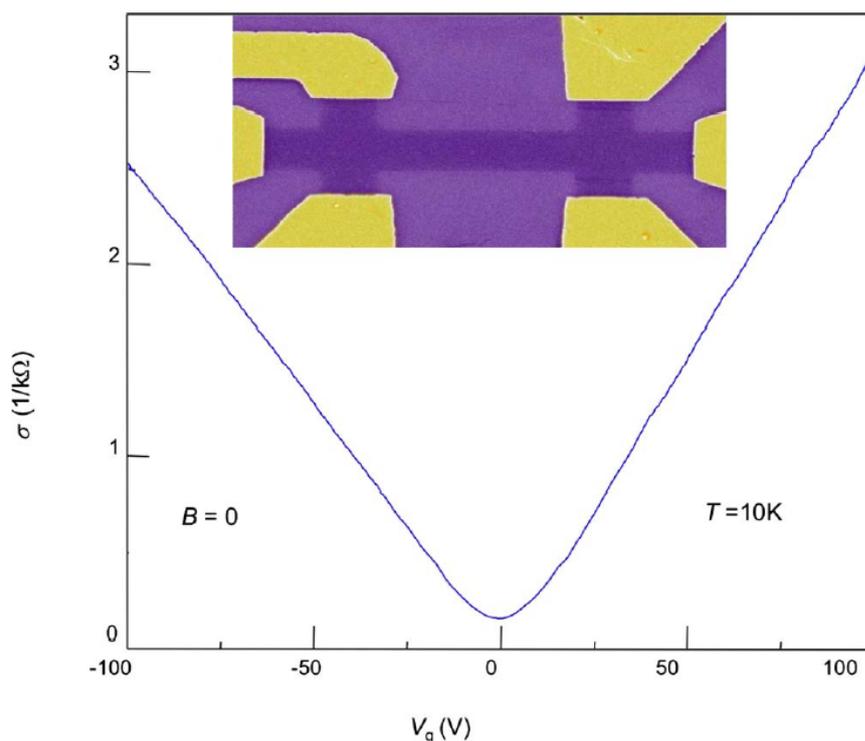


Figura 4: Condutividade elétrica  $\sigma$  do grafeno em função da tensão  $V_g$ . Acima, a imagem de microscópio eletrônico de varredura do dispositivo experimental usado. As cores falsas são escolhidas para corresponder às cores reais vistas em um microscópio óptico para grandes áreas do mesmo material (NETO et al., 2009).

Por outro lado, uma característica do grafeno que também tem despertado grande atenção, é o fraco acoplamento spin-órbita. Antes considerada desprezível no contexto do grafeno, como foi mencionado anteriormente, esse tipo de acoplamento tem se revelado crucial para compreender fenômenos complexos e abrir novas oportunidades de aplicações (MANCHON et al., 2015; KANE; MELE, 2005a). A importância do acoplamento spin-órbita no grafeno tem sido amplamente discutida na literatura científica recente. Estudos teóricos e experimentais têm demonstrado que essa interação pode induzir um gap na estrutura de bandas dos elétrons no interior do material com estados de borda, transformando-o em um isolante topológico. Os isolantes topológicos são materiais que comportam-se como isolantes em seu interior, mas possuem estados de superfície ou de borda altamente condutores, protegidos por simetrias topológicas, que conferem propriedades únicas (YANG, 2017; GHOSH; FROTA, 2018; RAZZAGHI; HOSSEINI, 2015; WANG; HAN, 2022).

Nesse contexto, a formação de momentos localizados em grafeno com acoplamento spin-órbita tem sido investigada como uma propriedade intrigante e potencial-

mente útil. Esses momentos localizados podem surgir devido a impurezas introduzidas na rede de grafeno, que quebram a simetria do sistema. Estudos demonstram que esses momentos podem exibir comportamento magnético interessante e podem ser controlados por meio de manipulação do acoplamento spin-órbita e das impurezas presentes no grafeno (LI; GAO, 2019; Killi; Heidarian; Paramekanti, 2011). Essa importância dada recentemente a esse tipo de interação é que nos motivou a estudar os espectros eletrônicos do grafeno levando-se em conta as interações de spin-órbita de Rashba.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivos Gerais**

Investigar a influência da interação spin-órbita de Rashba e a presença de impurezas nas propriedades eletrônicas do grafeno, utilizando o Modelo de Anderson juntamente com a aproximação tight-binding e a Aproximação de Campo Médio.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- (I) Examinar como o acoplamento spin-órbita de Rashba altera as propriedades eletrônicas do grafeno.
- (II) Investigar a formação de momentos magnéticos localizados no grafeno usando o Modelo de Anderson com a aproximação de Campo Médio.
- (III) Avaliar a interação entre os momentos magnéticos localizados e o acoplamento spin-órbita de Rashba.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No presente capítulo, são discutidas as propriedades estruturais, eletrônicas e aplicações do Grafeno. Também são abordados os efeitos do acoplamento spin-órbita de Rashba, incluindo sua influência nas propriedades eletrônicas e o papel das impurezas na rede do Grafeno. Esses tópicos são fundamentais para explorar o potencial do Grafeno, além de fornecer uma base para a investigação dos momentos localizados no contexto do acoplamento spin-órbita de Rashba.

### 2.1 Grafeno: estrutura e propriedades

Como mencionado brevemente no capítulo anterior, o grafeno, que é uma única camada atômica de grafite, é um alótropo de carbono caracterizado por sua estrutura bidimensional de átomos de carbono ligados em uma rede hexagonal (HUNLEY, 2015). Os átomos de carbono possuem 4 elétrons em sua camada de valência que ocupam os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Na rede do grafeno ocorre uma configuração eletrônica envolvendo a hibridização dos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ , dando origem a outros três orbitais híbridos  $sp^2$  que formam ligações  $\sigma$  com os orbitais  $sp^2$  dos átomos de vizinhos, resultando em ligações covalentes. Além disso, cada átomo de carbono também possui um orbital  $2p_z$  que não participa do processo de hibridização, esses orbitais não hibridizados são perpendiculares ao plano do grafeno e se sobrepõem aos orbitais  $2p_z$  dos átomos vizinhos formando ligações  $\pi$ . Essa ligação gera uma nuvem de elétrons deslocalizada acima e abaixo do plano da folha de grafeno, que é responsável por muitas das propriedades eletrônicas únicas desse material (COOPER et al., 2012) (COOPER et al., 2012).

A rede hexagonal do grafeno pode ser descrita em termos de duas subredes triangulares A e B entrelaçadas, como ilustrado na figura 5(a), onde a subrede A está representada por círculos azuis e a B por círculos amarelos. Cada átomo de carbono

em uma subrede está ligado a três átomos na outra subrede, distanciados de  $a \approx 1.42\text{\AA}$ , formando ângulos de  $120^\circ$ . As subredes A e B são equivalentes e a escolha de qual subrede é a A ou B é arbitrária e pode ser alterada sem alterar as propriedades estruturais da rede. Na figura 5(b) apresentamos a rede recíproca do grafeno, onde identificamos os seus pontos de simetria  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$  e  $K'$ , sendo esses últimos chamados de pontos de Dirac.

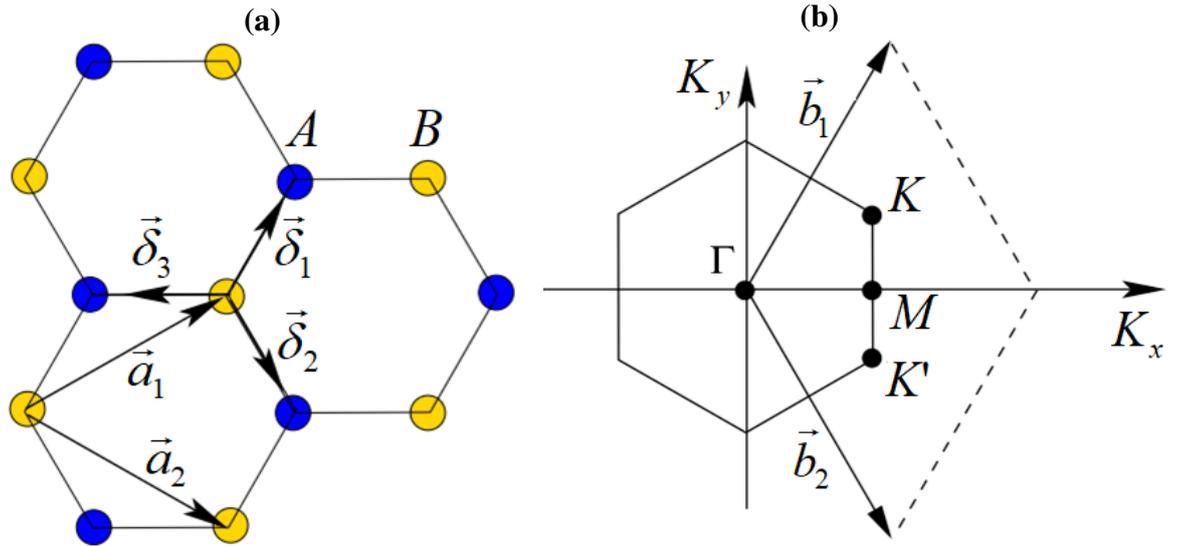


Figura 5: Rede Bravais do grafeno no espaço real (a) e no espaço recíproco (b). Adaptado de (NETO et al., 2009)

Os vetores dos primeiros vizinhos na estrutura do grafeno apresentados na figura 5(a) são denotados por  $\vec{\delta}_j$ , enquanto  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  representam os vetores da rede de Bravais. Por outro lado,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  na figura 5(b) são os vetores da rede recíproca. Da geometria da figura 5(a), os vetores da rede de Bravais  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são escritos como segue

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (2.2)$$

Os vetores da rede recíproca são obtidos a partir dos vetores da rede de Bravais  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  de acordo com a expressão

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{i,j}, \quad (2.3)$$

onde  $\delta_{i,j}$  é o delta de Kronecker. Da definição acima, os vetores da rede recíproca são

dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad (2.4)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (2.5)$$

Ainda da figura da geometria da figura 5(a) obtemos os vetores

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad (2.6)$$

$$\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad (2.7)$$

$$\vec{\delta}_3 = a(-1, 0). \quad (2.8)$$

Os pontos de simetria  $K$  e  $K'$  são obtidos da geometria da figura 5(b) e escritos na forma:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad (2.9)$$

$$\vec{K}' = \frac{2\pi}{3a}\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right). \quad (2.10)$$

Como apresentamos no capítulo anterior, é em torno desses pontos que acontecem todas as propriedades únicas do grafeno, onde a estrutura eletrônica caracteriza-se por uma dispersão linear de energia, expressa pela equação  $E(\vec{k}) = \pm\hbar v_F k$ . Nestes pontos, as bandas de condução e valência se encontram, como ilustrado na Figura 1.1. Os elétrons nas proximidades dos pontos de Dirac exibem um comportamento semelhante ao dos férmions de Dirac sem massa, movendo-se com uma velocidade de Fermi  $v_F$ , que é aproximadamente 300 vezes menor do que a velocidade da luz. Tal característica impacta profundamente nas propriedades de transporte eletrônico no grafeno, influenciando sua dinâmica e comportamento em aplicações práticas (DARTORA; JIMENEZ; ZANELLA, 2015).

## 2.2 Método tight-binding

O método tight binding, conhecido como "Método de Ligação Forte", é baseado na combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO*), essa aproximação que fornece um modelo simples e eficaz para compreender o comportamento dos elétrons em sólidos. Apesar de ser menos preciso do que os cálculos

los da teoria do funcional da densidade (DFT) e o método de Hartree-Fock, o método de tight-binding fornece uma interpretação mais simples sobre as ligações químicas e as grandezas calculadas (FOULKES, 2016).

Este método fundamenta-se na ideia de que os orbitais atômicos de um átomo na rede cristalina se sobrepõem apenas com os orbitais dos átomos próximos, ou seja, os orbitais dos átomos individuais são combinados linearmente para formar orbitais moleculares ou orbitais de banda em sólidos. Essa abordagem simplifica a descrição do comportamento eletrônico nos sólidos, especialmente em sistemas com fortes interações entre elétrons.

Dado que a solução da equação de Schrodinger  $\Psi = e^{-iEt/\hbar}\psi$ , podemos modelar o Hamiltoniano de tight-binding assumindo que os elétrons podem ocupar um conjunto discreto de orbitais, tal que  $\psi_n$  é a função de onda do elétron no orbital  $n$ , e que a função de onda do sistema ( $\psi$ ) pode ser escrita como uma combinação das funções  $\psi_n$ , que por sua vez formam vetores no espaço de Hilbert. Neste cenário podemos escrever o Hamiltoniano do sistema como uma matriz na base dos orbitais  $\{\psi_n\}$  (AKHMEROV et al., 2015).

Utilizando a notação de Dirac para representar essas funções de onda, fazemos a transformação  $\psi_n \rightarrow |\psi_n\rangle$ . A partir desse conjunto de auto-estados ortonormais  $\{|\psi_n\rangle\}$ , escrevemos o estado  $|\psi\rangle$  e o Hamiltoniano em forma matricial:

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle, \quad (2.11)$$

$$H = \sum_{n,n'} H_{nn'} |n\rangle \langle n'|, \quad (2.12)$$

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.13)$$

$$H_{nn'} = \langle n| H |n'\rangle. \quad (2.14)$$

As componentes  $H_{nn}$  ( $H_{n'n'}$ ) do hamiltoniano representam a energia do elétron no orbital  $n$  ( $n'$ ),  $H_{nn'}$  é o *hopping* ou transição entre os orbitais  $n$  e  $n'$ . Em uma primeira aproximação considera-se que os termos de *hopping* são significativos apenas para os primeiros vizinhos. Este método foi e tem sido amplamente aplicado no estudo de semicondutores, isolantes e metais, fornecendo uma descrição qualitativa razoável da estrutura de bandas de muitos materiais, razão pela qual o utilizaremos no presente trabalho.

## 2.3 Densidade de Estados

A Densidade de Estados (DOS) é outro conceito fundamental na análise das propriedades eletrônicas dos materiais. Representando o número de estados eletrônicos disponíveis em um sistema para cada nível de energia, é um conceito imprescindível para entender como os elétrons contribuem para as propriedades físicas de um material (SIMON; CASULA, 2021).

A DOS pode ser definida como o número de estados por intervalo de energia por unidade de volume no espaço de fases, expressa pela relação (BRUUS; FLENSBERG, 2004) :

$$DOS(E) = \sum_{n, \vec{k} \in BZ} \delta(E - E_n(\vec{k})), \quad (2.15)$$

onde  $E_n(\vec{k})$  é a energia do estado eletrônico  $n$  com momento  $\vec{k}$ , e  $\delta$  é a função delta de Dirac. Essa expressão não apenas destaca a densidade de estados em cada nível de energia, mas também reflete a estrutura única das bandas eletrônicas do material.

A forma da DOS varia significativamente entre diferentes tipos de materiais. Em materiais bidimensionais, como o grafeno, a DOS é particularmente notável: é zero nos pontos de Dirac e aumenta linearmente com a energia, refletindo a estrutura de bandas do material. O cálculo da DOS em sistemas simples, como elétrons livres, pode ser relativamente direto. Em materiais de maior complexidade, como os que apresentam interações eletrônicas fortes ou desordem, recorre-se frequentemente a métodos computacionais avançados (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Diversos métodos numéricos são empregados para calcular a DOS a partir das bandas de energia, cada um com suas peculiaridades e aplicações. O método mais básico envolve a contagem direta dos estados disponíveis em cada ponto da banda de energia, seguida pela construção de um histograma para representar a DOS. No entanto, essa abordagem direta pode ser impraticável devido à sua natureza bruta e à dificuldade de lidar com a densidade de pontos. Para contornar essas limitações, é comum recorrer a uma função que aproxima a função delta de Dirac, permitindo suavizar a curva da DOS. Esta técnica de suavização não apenas facilita o cálculo, mas também proporciona uma representação mais contínua e fisicamente realista, refletindo melhor as propriedades eletrônicas do material em estudo. (METHFESSEL; PAXTON, 1989)

Para realizar os cálculos numéricos, a função delta de Dirac é substituída por uma função mais ajustável computacionalmente, como uma Gaussiana, uma Lorentziana ou uma série de polinômios de Hermite. Essas aproximações são dadas por:

$$\delta_{\text{Gauss}}(x) \approx \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.16)$$

$$\delta_{\text{Lorentz}}(x) \approx \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2}, \quad (2.17)$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão da Gaussiana e  $\gamma$  é largura à meia altura da Lorentziana. À medida que  $\sigma$  e  $\gamma$  se aproximam de zero, as funções se aproximam da função delta. A figura 6 mostra uma comparação entre esses três métodos aplicados no grafeno: a) um histograma para uma representação direta, b) suavização Gaussiana para uma visão contínua e suave, e c) suavização Lorentziana para destacar características principais, ilustrando as variações na DOS resultantes de cada técnica.

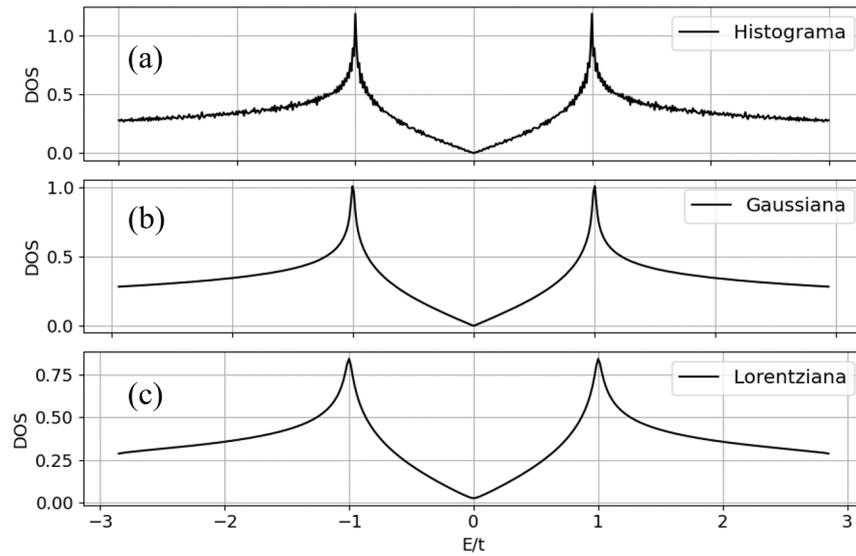


Figura 6: A densidade de estados do grafeno (DOS) calculada por diferentes métodos: (a) histograma, (b) suavização Gaussiana ( $\sigma = 0.01$ ) e (c) suavização Lorentziana ( $\gamma = 0.02$ ).

A aproximação usando uma série de polinômios de Hermite envolve a representação da função como uma série de funções baseadas nos polinômios de Hermite de ordem  $2N$ . Essa abordagem é mais complexa e menos comum do que as aproximações Gaussianas ou Lorentzianas (METHFESSEL; PAXTON, 1989).

$$\delta_{\text{Hermite}}(x) \approx \sum_{i=0}^N A_i H_{2i}(x) e^{-x^2}, \quad (2.18)$$

$$A_n = \frac{(-1)^i}{i! 4^i \sqrt{\pi}}, \quad (2.19)$$

em que  $H_i(x)$  são os polinômios de Hermite,  $A_i$  são os coeficientes da série,  $N$  é um número inteiro que determina o grau da aproximação.

Um valor pequeno de  $N$  demanda menos pontos  $\vec{k}$  na zona primeira de Brillouin, mas compromete a precisão na convergência. Valores superiores para  $N$  asseguram a convergência para o resultado correto, porém exige um número maior de pontos  $\vec{k}$ . Esta abordagem é útil para avaliações precisas de integrais em superfícies de Fermi, facilitando o uso de técnicas de amostragem simples.

Para uma visão mais detalhada da contribuição específica de diferentes átomos ou orbitais para a DOS total de um material é usada a Densidade de Estados Parcial (PDOS). Enquanto a DOS fornece uma visão geral do número de estados disponíveis em cada nível de energia, a PDOS permite identificar a origem desses estados em termos de átomos ou orbitais. Isso permite compreender as propriedades eletrônicas de materiais complexos, onde diferentes elementos ou orbitais contribuem de maneira distinta para as propriedades do material.

No contexto do método tight-binding, a PDOS pode ser calculada projetando os auto estados do sistema nos estados dos orbitais. A PDOS para um orbital  $|\psi_A\rangle$  pode ser expressa como:

$$PDOS_A(E) = \sum_{n, \vec{k} \in BZ} |\langle \psi_A | \psi_n \rangle|^2 \delta(E - E_n(\vec{k})), \quad (2.20)$$

onde  $|\psi_A\rangle$  é o autovetor correspondente a  $E_n(\vec{k})$ .

## 2.4 Acoplamento Spin-Órbita de Rashba

O acoplamento spin-órbita descreve a interação entre o spin de um elétron e seu momento angular orbital. O acoplamento spin-órbita de Rashba (*Rashba spin-orbit* - RSO) é um tipo particular de interação spin-órbita. Podemos induzi-lo quebrando a simetria de inversão da estrutura de rede. Experimentalmente ela é induzida com

a aplicação de um campo elétrico perpendicular à superfície, com átomos adsorvidos à superfície (*adatoms*), com substrato ou pela própria curvatura (RAZZAGHI; HOSSEINI, 2015) (CASTILLO-CELEITA; JAKUBSKÝ, 2021).

O acoplamento RSO foi introduzido por Bychkov e Rashba em 1984 para explicar propriedades de spin em semicondutores bidimensionais (BYCHKOV; RASHBA, 1984). Este acoplamento é descrito pelo Hamiltoniano

$$H_R = \alpha(\vec{S} \times \vec{k}) \cdot \hat{z}, \quad (2.21)$$

onde  $\vec{S}$  é dado por,

$$\vec{S} = \sigma_x \vec{i} + \sigma_y \vec{j} + \sigma_z \vec{k}, \quad (2.22)$$

em que  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  são as matrizes de Pauli, escritas como

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

$\alpha$  é a constante de Rashba,  $\vec{k}$  é um vetor da rede recíproca e  $\hat{z}$  um versor perpendicular à superfície.

Por um lado, esse fenômeno pode ser prejudicial à coerência do spin, já que é geralmente responsável pelo seu relaxamento. No entanto, também pode dar origem a uma série de outros fenômenos interessantes, como a interferência de spin, supercondutividade topológica, o efeito Hall quântico de spin e a antilocalização fraca (HAN et al., 2014) (MANCHON et al., 2015).

Diversas estratégias já foram propostas para induzir e intensificar o acoplamento RSO. Entre essas abordagens, destaca-se a hibridização do grafeno com átomos de hidrogênio, que altera a hibridização das ligações carbono-carbono de  $sp^2$  para  $sp^3$ , modificando conseqüentemente as propriedades do material. Outra metodologia sugerida consiste no uso de *adatoms* de metais pesados em substituição ao hidrogênio, uma alternativa que pode intensificar significativamente o acoplamento RSO. Outra estratégia possível consiste em integrar o grafeno a um substrato específico, permitindo que o material herde propriedades, como um forte acoplamento spin-órbita, diretamente do substrato. Essas técnicas representam avanços promissores no campo da física do estado sólido e na engenharia de materiais (YANG, 2017) (GHOSH; FROTA, 2018).

## 2.5 Modelo de Anderson de uma impureza

O Modelo de Anderson, proposto por Philip Warren Anderson, é um modelo teórico fundamental na física do estado sólido. Ele é usado para descrever a interação entre elétrons de condução no metal e os elétrons de uma impureza magnética. Com este modelo é possível compreender fenômenos como magnetismo localizado, fenômeno de Kondo, pontos quânticos, transporte eletrônico, entre outros (MAHAN, 1990).

Neste modelo, a impureza é representada por um nível de energia adicional que está acoplado à banda de condução do material hospedeiro. O nível de energia associado à impureza corresponde à energia dos orbitais da impureza. Esta abordagem é particularmente eficaz para descrever impurezas que apresentam orbitais localizados, como é o caso dos metais de transição da família 3d, 4d e 5d, e dos metais das terras raras, caracterizados pelos seus orbitais 4f. Esses orbitais, devido à sua natureza mais localizada, desempenham um papel crucial na determinação das propriedades eletrônicas e magnéticas das impurezas em tais sistemas (HEWSON, 1997) (IRKHIN, 1988).

O Hamiltoniano do Modelo de Anderson é dado por:

$$H = H_c + H_d + H_V, \quad (2.24)$$

onde o primeiro termo  $H_c$  descreve os elétrons de condução no metal hospedeiro, o segundo termo  $H_d$  representa a energia da impureza, e o último termo  $H_V$  está associado à hibridização entre os estados do metal e da impureza.

O Hamiltoniano  $H_c$  dos elétrons de condução é escrito como

$$H_c = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (2.25)$$

em que  $\epsilon_k$  é a energia de um elétron no estado  $k$  e  $c_{k\sigma}^\dagger$  e  $c_{k\sigma}$  são os operadores criação e aniquilação para um elétron no estado  $k$  com spin  $\sigma$ .

O Hamiltoniano  $H_d$  da impureza é representado por

$$H_d = \sum_{\sigma} \epsilon_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \quad (2.26)$$

onde  $\epsilon_d$  é a energia da impureza em relação ao Nível de Fermi ( $\epsilon_F$ ) e  $n_{d\sigma} = d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma}$  é o operador número dos elétrons na impureza com spin  $\sigma$ , em que  $d_{\sigma}^\dagger$  ( $d_{\sigma}$ ) é o operador

criação (destruição) de um elétron no orbital da impureza, e  $U$  representa a energia de interação Coulombiana entre dois elétrons na impureza, cujas estimativas fornecem valores na faixa de  $1 - 7eV$  (IRKHIN, 1988).

Finalmente, o Hamiltoniano  $H_V$ , representando a hibridização entre os estados eletrônicos do metal e da impureza, é escrito como

$$H_V = \sum_{k,\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma + \text{h.c.}), \quad (2.27)$$

em que  $V_{kd}$  é o elemento de matriz que descreve a interação entre os elétrons do metal e da impureza e "h.c." denota o hermitiano conjugado.

A Figura 7 apresenta de forma esquemática os três estados principais de ocupação da impureza no Modelo de Anderson. No primeiro caso, quando o nível de energia da impureza situa-se significativamente acima do Nível de Fermi ( $\epsilon_d \gg \epsilon_F$ ) (a), observa-se que o orbital associado à impureza não é ocupado por elétrons. Este estado reflete uma condição energética em que os elétrons do metal não têm energia suficiente para saltarem para o orbital da impureza. No cenário onde o nível de energia da impureza está consideravelmente abaixo do Nível de Fermi ( $2\epsilon_d + U \ll \epsilon_F$ ) (b), os elétrons do metal possuem energia mais do que suficiente para superar a repulsão Coulombiana, resultando em um estado de ocupação dupla do orbital da impureza.

Por outro lado, em uma situação intermediária, caracterizada por  $\epsilon_d < \epsilon_F < 2\epsilon_d + U$  (c), o orbital da impureza é ocupado por apenas um único elétron. Este elétron pode ter spin  $\uparrow$  ou spin  $\downarrow$ . Neste contexto, a energia dos elétrons de condução do metal não é suficiente para permitir a ocupação dupla do orbital da impureza, devido à energia adicional necessária pela repulsão Coulombiana. Este fenômeno leva à formação de um momento magnético localizado na impureza. A diferença nas ocupações dos estados de spin é um indicador chave deste momento magnético, expressa pela relação  $\langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle \neq 0$ , refletindo a assimetria na ocupação dos estados de spin.

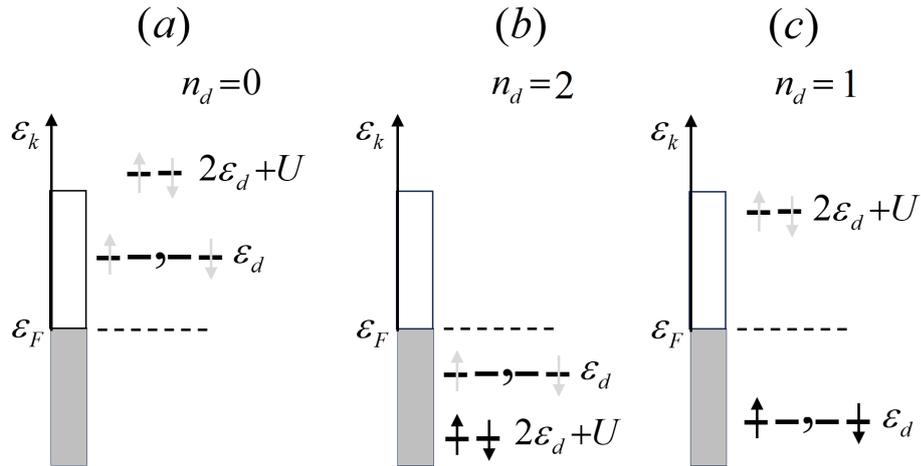


Figura 7: Representação do Modelo de Anderson para os possíveis estados do nível de energia da impureza: a) desocupado; b) ocupado por dois elétrons; ou c) ocupado por um único elétron. Com  $\varepsilon_F$  indicando o Nível de Fermi do metal.

Com base nisso, a magnetização  $M$  é definida, em unidades de magneton de Bohr  $\mu_B$  (BRUUS; FLENSBERG, 2004), por:

$$M = \sum_k \langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle. \quad (2.28)$$

Essa análise qualitativa dos estados de ocupação no Modelo de Anderson fornece percepções valiosas sobre as interações eletrônicas em sistemas com impurezas, sendo fundamental para o avanço do entendimento da física do estado sólido em contextos variados.

## 2.6 Teoria do Campo Médio

A Teoria do Campo Médio (*Mean Field Theory* - MFT) é um conceito fundamental na física que oferece uma abordagem simplificada para analisar sistemas complexos com muitas partes interagentes. A ideia central da MFT é a substituição de todas as interações individuais dentro de um sistema por uma interação média, ou "campo médio", que emula o efeito coletivo de todas as partes do sistema. (NOLTING; BREWER, 2009)

Ao realizar a aproximação do campo médio, podemos negligenciar a dinâmica detalhada para compreender os comportamentos coletivos e fenômenos como a transição de fase ferromagnética. Portanto, a MFT possui limitações e pode não ser precisa

para sistemas onde as flutuações em torno do campo médio são importantes (BRUUS; FLENSBERG, 2004).

Essa aproximação é feita substituindo-se o termo de interação envolvendo o produto de dois operadores, por uma versão aproximada. Considerando-se o produto de dois operadores  $A$  e  $B$ , essa substituição é feita utilizando-se a expressão

$$AB = \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (2.29)$$

onde  $\langle A \rangle$  e  $\langle B \rangle$  representam os valores médios dos operadores  $A$  e  $B$ , respectivamente, permitindo, assim, uma descrição mais simplificada do sistema. Essa aproximação é útil em casos onde o Hamiltoniano apresenta termos não quadráticos, ou seja, com quatro operadores, como no caso do termo  $n_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$  da interação Coulombiana no orbital da impureza que aparece na equação 2.26, com  $n_{d\uparrow} = d_{\uparrow}^{\dagger}d_{\uparrow}$  e  $n_{d\downarrow} = d_{\downarrow}^{\dagger}d_{\downarrow}$ .

A solução do Hamiltoniano é obtida por meio de uma abordagem autoconsistente, podendo ser realizada utilizando-se diversos métodos computacionais e teóricos. Entre as técnicas mais empregadas destacam-se as Funções de Green, o Grupo de Renormalização Numérico e a Teoria da Perturbação. Cada uma dessas técnicas apresenta benefícios distintos, tornando-as particularmente adequadas para analisar diferentes sistemas e condições específicas (MOTAHARI, 2017) (FEHSKE; SCHNEIDER; WEISSE, 2010).

### 3 O MODELO

Neste capítulo desenvolveremos o modelo do Hamiltoniano estudado nesta dissertação, o qual representa fisicamente três componentes: uma folha de grafeno, uma impureza de Anderson adsorvida na superfície do grafeno e o acoplamento spin-órbita de Rashba no grafeno.

O Hamiltoniano do grafeno na aproximação de tight-binding, em termos dos operadores criação e destruição das subredes A e B escreve-se na seguinte forma:

$$H_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\sigma}(\vec{R}_j) + h.c. \right), \quad (3.1)$$

onde  $\sum_{\langle i,j \rangle}$  representa a soma em  $i$  e  $j$  entre os vizinhos mais próximos, o operador  $a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i)$  cria um elétron com spin  $\sigma$  ( $\uparrow, \downarrow$ ) na posição  $\vec{R}_i$  da subrede A, ao mesmo tempo em que o operador  $b_{\sigma}(\vec{R}_j)$  destrói um elétron com spin  $\sigma$  ( $\uparrow, \downarrow$ ) na posição ( $\vec{R}_j$ ) da subrede B, o parâmetro  $t$  representa o acoplamento entre as duas subredes, e  $h.c.$  é o Hermitiano conjugado.

Em termos dos operadores criação e destruição das subredes A e B, o Hamiltoniano devido à interação spin-órbita de Rashba é dado por

$$H_R = i\lambda_R \sum_{\langle i,j \rangle, \mu, \nu} \left( a_{\mu}^{\dagger}(\vec{R}_i) (\vec{S}_{\mu, \nu} \times \hat{\delta}_{\langle i,j \rangle})_z b_{\nu}(\vec{R}_j) - h.c. \right), \quad (3.2)$$

em que  $\lambda_R$  é a constante de acoplamento de Rashba,  $\vec{\delta}_{\langle i,j \rangle}$  são os vetores dos vizinhos mais próximos de um átomo  $i$ , que devido a simetria da rede podem ser escritos como  $\vec{\delta}_{\langle i,j \rangle} = -\vec{\delta}_{\langle j,i \rangle}$ .

O Hamiltoniano da impureza adsorvida na superfície do grafeno é escrita como

$$H_d = \epsilon_d \sum_{\mu} d_{\mu}^{\dagger} d_{\mu} + U d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}, \quad (3.3)$$

onde  $\epsilon_d$  é a energia do cinética do elétron no orbital da impureza e  $U$  é a interação de Coulomb entre os elétrons desse orbital.

O acoplamento do orbital da impureza com o átomo da folha de grafeno localizado em  $\vec{R}_0$ , por meio da constante de acoplamento  $V$ , é representado pelo Hamiltoniano

$$H_V = V \sum_{\mu} \left( a_{\mu}^{\dagger}(\vec{R}_0) d_{\mu} + d_{\mu}^{\dagger} a_{\mu}(\vec{R}_0) \right). \quad (3.4)$$

Considerando as definições acima, o Hamiltoniano do modelo estudado nesta dissertação é dado pela expressão abaixo:

$$H_{MODELO} = H_0 + H_R + H_d + H_V, \quad (3.5)$$

em que  $H_0$ ,  $H_R$ ,  $H_d$  e  $H_V$  são dados pelas equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, respectivamente.

Os Hamiltonianos  $H_0$ ,  $H_R$  e  $H_V$ , dados respectivamente pelas equações 3.1, 3.2 e 3.4, estão escritos em termos das coordenadas dos sítios das redes. Para dar consecução aos cálculos das propriedades eletrônicas, que abordaremos no capítulo seguinte, é necessário apresentarmos o Hamiltoniano total em termos das coordenadas dos momentos, o que faremos a seguir. Vamos iniciar esse processo transformando para o espaço dos momentos o Hamiltoniano tight-binding da folha de grafeno  $H_0$  (equação 3.1).

Usando as transformadas de Fourier, vamos escrever  $a_{\sigma}(\vec{R}_i)$  e  $b_{\sigma}(\vec{R}_j)$  como

$$a_{\sigma}(\vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k},\sigma}, \quad (3.6)$$

$$b_{\sigma}(\vec{R}_j) = \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_j} b_{\vec{k}',\sigma}, \quad (3.7)$$

onde  $\vec{R}_i$  ( $\vec{R}_j$ ) é o vetor de Bravais na  $i$ -ésima ( $j$ -ésima) célula unitária da subrede A (B) e  $\vec{k}$  ( $\vec{k}'$ ) é um vetor na primeira Zona de Brillouin da célula da subrede A (B). Com as duas equações acima vamos obter o produto  $\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\sigma}(\vec{R}_j)$  no espaço dos momentos:

$$\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\sigma}(\vec{R}_j) = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_j} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} b_{\vec{k}'\sigma}. \quad (3.8)$$

Da figura 5 podemos escrever que  $\vec{R}_j = \vec{R}_i + \vec{\delta}_j$ , de maneira que a equação acima

passa a ser escrita como

$$\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\sigma}(\vec{R}_j) = \sum_{j=1}^3 \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_j} \frac{1}{N} \sum_i e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} b_{\vec{k}'\sigma}. \quad (3.9)$$

Na equação acima identificamos a função delta de Dirac

$$\delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i}, \quad (3.10)$$

de maneira que o produto  $\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\sigma}(\vec{R}_j)$  resulta na representação abaixo no espaço dos momentos:

$$\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\sigma}(\vec{R}_j) = \sum_{j=1}^3 \sum_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} b_{\vec{k}\sigma}. \quad (3.11)$$

Substituindo-se essa equação na equação 3.1, obtemos o Hamiltoniano  $H_0$  da folha de grafeno na aproximação tight-binding no espaço dos momentos:

$$H_0 = -t \sum_{\vec{k}} \left( \phi(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} b_{\vec{k}\sigma} + \phi^*(\vec{k}) b_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma} \right), \quad (3.12)$$

onde

$$\phi(\vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3}. \quad (3.13)$$

Agora vamos escrever o Hamiltoniano  $H_R$  da equação 3.2 nas coordenadas do momento. Com o mesmo procedimento usado para obter a equação 3.11, encontramos que

$$\sum_{\langle i,j \rangle, \mu, \nu} a_{\mu}^{\dagger}(\vec{R}_i) b_{\nu}(\vec{R}_j) = \sum_{j=1}^3 \sum_{\vec{k}, \mu, \nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} a_{\vec{k}\mu}^{\dagger} b_{\vec{k}\nu}. \quad (3.14)$$

Utilizando esse resultado na equação 3.2, obtemos

$$H_R = i\lambda_R \sum_{\vec{k}, \mu, \nu} \sum_{j=1}^3 \left[ \vec{S}_{\mu\nu} \times \left( -e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} \vec{\delta}_j \right) a_{\vec{k}\mu}^{\dagger} b_{\vec{k}\nu} - h.c. \right]. \quad (3.15)$$

Considerando o versor  $\hat{\delta}_j = \vec{\delta}_j / |\vec{\delta}_j|$  e definindo

$$\vec{D}(\vec{k}) = - \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} \hat{\delta}_j, \quad (3.16)$$

o Hamiltoniano da interação spin-órbita de Rashba no espaço dos momentos é escrita

na forma

$$H_R = i\lambda_R \sum_{\vec{k}, \mu, \nu} \left[ (\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_z a_{\vec{k}\mu}^\dagger b_{\vec{k}\nu} - h.c. \right]. \quad (3.17)$$

Para escrever o Hamiltoniano  $H_V$  da equação 3.4 no espaço dos momentos, consideramos que a impureza esteja acoplada no sítio de coordenada  $\vec{R}_0$ , de maneira que, da transformada de Fourier, temos

$$a_\sigma(\vec{R}_0) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0}. \quad (3.18)$$

Tomando a origem das coordenadas espaciais ( $\vec{R}_0 = 0$ ) como o sítio do acoplamento da impureza com a folha de grafeno, o Hamiltoniano  $H_V$  fica escrito nas coordenadas dos momentos como

$$H_V = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\mu} \left( a_{\vec{k}\mu}^\dagger d_\mu + d_{\vec{k}\mu}^\dagger a_\mu \right). \quad (3.19)$$

Agora os Hamiltonianos  $H_0$ ,  $H_R$  e  $H_V$  estão escritos nas coordenadas dos momentos. Dessa forma, o Hamiltoniano estudado nesta Dissertação  $H = H_0 + H_R + H_d + H_V$ , passa a ser escrito como segue:

$$\begin{aligned} H_{MODELO} = & -t \sum_{\vec{k}} \left( \phi(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} + \phi^*(\vec{k}) b_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \right) \\ & + i\lambda_R \sum_{\vec{k}, \mu, \nu} \left[ (\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_z a_{\vec{k}\mu}^\dagger b_{\vec{k}\nu} - h.c. \right] \\ & + \epsilon_d \sum_{\mu} d_\mu^\dagger d_\mu + U d_\uparrow^\dagger d_\uparrow d_\downarrow^\dagger d_\downarrow + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\mu} \left( a_{\vec{k}\mu}^\dagger d_\mu + d_{\vec{k}\mu}^\dagger a_\mu \right). \end{aligned} \quad (3.20)$$

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo, dedicamo-nos a explorar os cálculos que são fundamentais para investigar as propriedades do grafeno contendo uma impureza magnética, com especial atenção ao acoplamento spin-órbita de Rashba.

Inicialmente, abordaremos os efeitos do acoplamento spin-órbita de Rashba e da impureza de forma isolada, para compreender suas influências individuais no sistema. Posteriormente, analisaremos a interação conjunta desses dois fatores, visando desvendar a dinâmica complexa resultante da interação entre o acoplamento spin-órbita de Rashba e a impureza magnética no grafeno.

### 4.1 Grafeno com acoplamento Spin-Órbita de Rashba

O interesse no acoplamento RSO no grafeno intensificou-se significativamente após a síntese bem-sucedida do grafeno em 2004. Uma das primeiras e mais influentes discussões sobre o papel do acoplamento spin-órbita no grafeno foi conduzida por Kane e Mele. Eles exploraram a possibilidade de induzir estados topológicos no grafeno através do acoplamento spin-órbita, uma descoberta que abriu novas perspectivas para a pesquisa em materiais bidimensionais. Isso estabeleceu o grafeno não apenas como um material com propriedades excepcionais, mas também como uma plataforma promissora para explorar novos estados quânticos da matéria e aplicações potenciais em spintrônica e computação quântica (KANE; MELE, 2005a) (KANE; MELE, 2005b).

Considerando apenas o acoplamento spin-órbita de Rashba, o Hamiltoniano  $H_{MODELO}$ , dado pela equação 3.5, passa a ser denominado  $H_{GSO}$  e escrito na forma

$$H_{GSO} = H_0 + H_R. \quad (4.1)$$

No produto vetorial  $(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_z$ ,

$$\vec{S}_{\mu\nu} = (S_{\mu\nu}^x, S_{\mu\nu}^y, S_{\mu\nu}^z), \quad (4.2)$$

$$\vec{D}(\vec{k}) = (D_x(\vec{k}), D_y(\vec{k}), D_z(\vec{k})), \quad (4.3)$$

onde

$$S_{\mu\nu}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_{\mu\nu}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_{\mu\nu}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

e  $D(\vec{k})$  é dado pela equação 3.16:

$$\vec{D}(\vec{k}) = - \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} \hat{\delta}_j.$$

O produto vetorial  $(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))$  tem componente apenas na direção  $z$ , e é dada pela matriz

$$(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))^z = \begin{pmatrix} 0 & D_y(\vec{k}) + iD_x(\vec{k}) \\ D_y(\vec{k}) - iD_x(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

de onde obtemos

$$(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_{\uparrow\uparrow}^z = 0, \quad (4.6)$$

$$(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_{\uparrow\downarrow}^z = D_y(\vec{k}) + iD_x(\vec{k}), \quad (4.7)$$

$$(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_{\downarrow\uparrow}^z = D_y(\vec{k}) - iD_x(\vec{k}), \quad (4.8)$$

$$(\vec{S}_{\mu\nu} \times \vec{D}(\vec{k}))_{\downarrow\downarrow}^z = 0. \quad (4.9)$$

Substituindo as quatro equações acima no Hamiltoniano  $H_R$  dado pela equação 3.17, encontramos

$$H_R = -\lambda_R \sum_{veck} \left[ D_+ a_{\vec{k}\uparrow}^\dagger b_{\vec{k}\downarrow} + D_- a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger b_{\vec{k}\uparrow} + h.c. \right], \quad (4.10)$$

onde definimos

$$D_+(\vec{k}) = D_x(\vec{k}) - iD_y(\vec{k}), \quad (4.11)$$

$$D_-(\vec{k}) = -D_x(\vec{k}) - iD_y(\vec{k}). \quad (4.12)$$

Os fenômenos físicos mais significativos no grafeno ocorrem nos pontos de Dirac,

onde as bandas de condução e valência se encontram. Para uma análise detalhada é possível expandir o Hamiltoniano ao redor de um dos pontos de Dirac e obter uma expressão analítica para a energia. Expandindo os coeficientes em série de Taylor em torno do ponto de Dirac  $\vec{K}$ , encontramos:

$$\phi(\vec{k}) \approx \frac{-\hbar v_F}{t}(k_x - ik_y), \quad (4.13)$$

$$D_+(\vec{k}) \approx \frac{-\hbar v_\lambda}{\lambda_R}(k_x + ik_y), \quad (4.14)$$

$$D_-(\vec{k}) \approx -3i, \quad (4.15)$$

onde  $v_F = \frac{3ta}{2}$  e  $v_\lambda = \frac{3\lambda_R a}{2}$ .

Com as equações 3.12, 4.1 e 4.10, encontramos a equação do Hamiltoniano  $H_{GSO}$  no espaço dos momentos:

$$\begin{aligned} H_{GSO} = & -t \sum_{\vec{k}} \left( \phi(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} + \phi^*(\vec{k}) b_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \right) \\ & - \lambda_R \sum_{\vec{k}} \left[ D_+ a_{\vec{k}\uparrow}^\dagger b_{\vec{k}\downarrow} + D_- a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger b_{\vec{k}\uparrow} + h.c. \right]. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Escrevendo o Hamiltoniano  $H_{GSO}$  acima em forma matricial na base  $\{a_{\vec{k},\uparrow}, b_{\vec{k},\uparrow}, a_{\vec{k},\downarrow}, b_{\vec{k},\downarrow}\}$ , temos

$$H_{GSO} = \begin{pmatrix} 0 & -t\phi & 0 & -\lambda_R D_+ \\ -t\phi^* & 0 & -\lambda_R D_-^* & 0 \\ 0 & -\lambda_R D_- & 0 & -t\phi \\ -\lambda_R D_+^* & 0 & -t\phi^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

cujos autovalores são

$$E_n^\pm = \pm \frac{\hbar v_F}{\sqrt{2}} \left[ k^2(2 + \beta^2) + k_\lambda^2 + (-1)^n \sqrt{\gamma} \right]^{1/2}, \quad (4.18)$$

onde

$$\gamma = k^4 \beta^2 (4 + \beta^2) + 2k^2 k_\lambda^2 (2 - \beta^2) + k_\lambda^4 - 8k^3 \beta k_\lambda \sin(2\theta), \quad (4.19)$$

$$\beta = v_\lambda / v_F, \quad (4.20)$$

$$k_\lambda = 2\beta / d, \quad (4.21)$$

$$n = 0, 1. \quad (4.22)$$

## 4.2 Grafeno com uma impureza magnética

Nessa seção exploramos um sistema composto por um átomo de impureza adsorvido na superfície de uma folha de grafeno. De maneira mais específica, posicionamos o átomo de impureza diretamente acima de um átomo de carbono pertencente à sub-rede A do grafeno. Esta configuração particular nos leva a formular o Hamiltoniano do sistema da seguinte maneira:

$$H_{Gimp} = H_0 + H_d + H_V, \quad (4.23)$$

onde  $H_0$  representa o Hamiltoniano do grafeno, equação  $H_d$  o Hamiltoniano da impureza e  $H_V$  o termo de acoplamento da impureza com o átomo da subrede A localizado em  $\vec{R} = 0$ .

Conforme a equação 3.3, o Hamiltoniano  $H_d$  tem o termo  $U d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}$  com quatro operadores, o que torna bastante complexa a sua diagonalização, saindo, assim, do escopo dessa dissertação. Em vista disso, vamos aplicar a esse termo com quatro operadores o método da teoria do campo médio, apresentado no capítulo 2, dado pela equação 2.29. Neste caso, vamos substituir o mencionado termo pelo seu equivalente do campo médio, conforme a transformação:

$$U d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \longrightarrow U \left[ \langle d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \rangle d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow} + \langle d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow} \rangle d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \right]. \quad (4.24)$$

Definindo

$$\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} \rangle, \quad (4.25)$$

$$\langle n_{d\downarrow} \rangle = \langle d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \rangle, \quad (4.26)$$

a transformação dada pela equação 4.24 passa a ser representada por

$$U d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \longrightarrow U \left[ \langle n_{d\uparrow} \rangle d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow} + \langle n_{d\downarrow} \rangle d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \right]. \quad (4.27)$$

Com a transformação acima, o Hamiltoniano  $H_d$ , dado pela equação 3.3, sofre a transformação  $H_d \longrightarrow H_d^{MF}$ , onde  $MF$  refere-se a *Mean Field* (campo médio em inglês), passando a ser escrito na forma

$$H_d^{MF} = \epsilon_{d\uparrow} d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} + \epsilon_{d\downarrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}, \quad (4.28)$$

onde

$$\epsilon_{d\uparrow} = \epsilon_d + U \langle n_{d\downarrow} \rangle, \quad (4.29)$$

$$\epsilon_{d\downarrow} = \epsilon_d + U \langle n_{d\uparrow} \rangle. \quad (4.30)$$

Portanto, em termos da teoria do campo médio, a equação 4.23 passa a ser escrita como

$$H_{Gimp}^{MF} = H_0 + H_d^{MF} + H_V. \quad (4.31)$$

Substituindo as equações 3.12, 3.19 e 4.28 na equação acima, encontramos o Hamiltoniano da interação spin-órbita de Rashba com o grafeno, dado por

$$\begin{aligned} H_{Gimp}^{MF} = & -t \sum_{\vec{k}} \left( \phi(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} + \phi^*(\vec{k}) b_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \right) \\ & + \epsilon_{d\uparrow} d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} + \epsilon_{d\downarrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\mu} \left( a_{\vec{k}\mu}^\dagger d_{\mu} + d_{\vec{k}\mu}^\dagger a_{\mu} \right). \end{aligned} \quad (4.32)$$

O Hamiltoniano  $H_{Gimp}^{MF}$  pode ser escrito em termos da sua matriz equivalente na base  $\{a_{\uparrow}, b_{\uparrow}, a_{\downarrow}, b_{\downarrow}, f_{\uparrow}, f_{\downarrow}\}$ , como apresentado a seguir:

$$H_{Gimp}^{MF} = \begin{pmatrix} 0 & -t\phi & 0 & 0 & \Gamma & 0 \\ -t\phi^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t\phi & 0 & \Gamma \\ 0 & 0 & -t\phi^* & 0 & 0 & 0 \\ \Gamma & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\uparrow} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma & 0 & 0 & \epsilon_{\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

onde  $\Gamma = \frac{V}{\sqrt{N}}$ .

### 4.3 O Hamiltoniano do modelo na aproximação de campo médio

Com a composição do Hamiltoniano de uma impureza adsorvida ao grafeno na aproximação de campo médio com o Hamiltoniano de Rashba, encontramos o Hamil-

toniano  $H_{MODELO}^{MF}$  do modelo estudado nesta dissertação. Assim, escrevemos,

$$H_{MODELO}^{MF} = H_{Gimp}^{MF} + H_R. \quad (4.34)$$

Substituindo as equações 4.10 e 4.32 na equação acima, obtemos

$$\begin{aligned} H_{MODELO}^{MF} = & -t \sum_{\vec{k}} \left( \phi(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^\dagger b_{\vec{k}\sigma} + \phi^*(\vec{k}) b_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \right) \\ & + \epsilon_{d\uparrow} d_\uparrow^\dagger d_\uparrow + \epsilon_{d\downarrow} d_\downarrow^\dagger d_\downarrow + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\mu} \left( a_{\vec{k}\mu}^\dagger d_\mu + d_{\vec{k}\mu}^\dagger a_\mu \right) \\ & - \lambda_R \sum_{\vec{k}} \left[ D_+ a_{\vec{k}\uparrow}^\dagger b_{\vec{k}\downarrow} + D_- a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger b_{\vec{k}\uparrow} + h.c. \right]. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Escrita na base  $\{a_\uparrow, b_\uparrow, a_\downarrow, b_\downarrow, d_\uparrow, d_\downarrow\}$ , a matriz equivalente do Hamiltoniano  $H_{MODELO}^{MF}$  toma a forma

$$H_{MODELO}^{MF} = \begin{pmatrix} 0 & -t\phi & 0 & -\lambda_R D_+ & \Gamma & 0 \\ -t\phi^* & 0 & -\lambda_R D_-^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_R D_- & 0 & -t\phi & 0 & \Gamma \\ -\lambda_R D_+^* & 0 & -t\phi^* & 0 & 0 & 0 \\ \Gamma & 0 & 0 & 0 & \epsilon_\uparrow & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma & 0 & 0 & \epsilon_\downarrow \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

Na abordagem de campo médio, a solução do Hamiltoniano é obtida através de um processo autoconsistente. Neste método, os valores médios do operador número,  $\langle n_{d\sigma} \rangle$ , são obtidos a partir da diagonalização do Hamiltoniano em cada ponto do espaço de momentos. O cálculo do valor médio de ocupação para um determinado estado de spin é expressa pela seguinte equação:

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \sum_i |\langle i | d_\sigma^\dagger d_\sigma | i \rangle|^2 f(E_i), \quad (4.37)$$

onde  $f(E_i)$  é a função de Fermi

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}, \quad (4.38)$$

$|i\rangle$  são os autoestados do Hamiltoniano e  $E_i$  as energias associadas aos estados, que são determinados após a diagonalização do Hamiltoniano. Na função de distribuição de Fermi  $f(E_i)$ ,  $\mu$  é o potencial químico e  $T$  é a temperatura. Para  $T = 0$  (zero absoluto),

a função de Fermi se reduz a uma função degrau.

A solução autoconsistente do Hamiltoniano é feita usando um algoritmo numérico implementado em Python, cujo fluxograma na figura 8 ilustra os passos principais do cálculo.

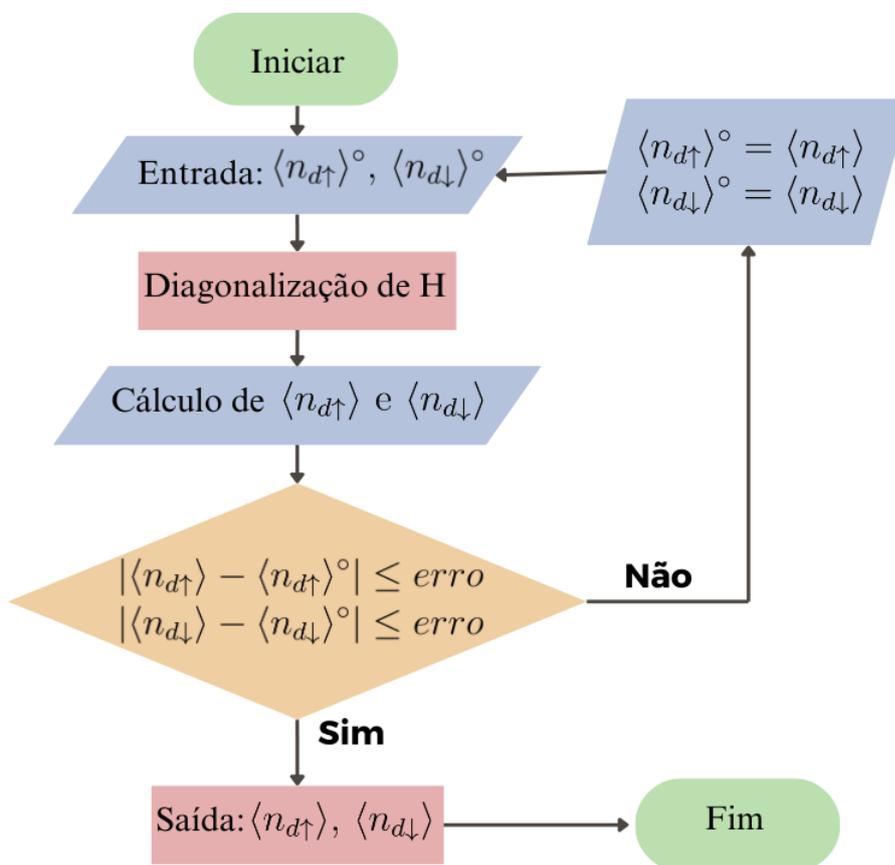


Figura 8: Fluxograma do algoritmo autoconsistente empregado para o cálculo do valor médio no número de ocupação do sítio de impureza em um ponto  $(k_x, k_y)$ .

Esse procedimento é realizado em  $N_k$  pontos distribuídos de forma aleatória na Primeira Zona de Brillouin, assegurando que a análise da DOS e da PDOS não seja afetada por eventuais correlações. Tal estratégia de amostragem aleatória é fundamental para uma caracterização precisa das propriedades eletrônicas do sistema. Como critério de convergência, neste trabalho usamos um  $erro = 10^{-6}$ .

A DOS e a PDOS são calculadas utilizando as equações 2.15 e 2.20, incorporando uma suavização Lorentziana. Para determinar a ocupação média total dos estados de spin na impureza, realizamos a soma dos valores médios de ocupação  $\langle n_{d\sigma} \rangle$  em todo o espaço dos momentos:

$$\langle N_{d\sigma} \rangle = \sum_{E_i < \epsilon_F} \langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \int \langle n_{d\sigma} \rangle dk_x dk_y. \quad (4.39)$$

Alternativamente, a análise pode ser simplificada ao converter a integração sobre o espaço dos momentos para uma integração direta sobre a energia. Essa abordagem converte o problema da integração sobre uma zona de Brillouin hexagonal em um cálculo sobre a energia, utilizando a PDOS dos estados da impureza.

$$\langle N_{d\sigma} \rangle = \int_{-D}^{\epsilon_F} PDOS_{d\sigma} dE, \quad (4.40)$$

sendo  $D$  a largura de bandas do grafeno e  $PDOS_{d\sigma}$  a densidade de estados projetada sobre o orbital  $d$  da impureza com spin  $\sigma$ . É relevante destacar que, para garantir a conservação do número total de partículas, a  $PDOS_{d\sigma}$  é normalizada antes de realizar a integração. Esta precaução é fundamental, pois o uso da função Lorentziana para suavização pode distorcer a contagem exata dos estados.

Este método de cálculo autoconsistente e a subsequente análise da DOS e PDOS proporciona percepções valiosas sobre a influência da impureza magnética nas propriedades eletrônicas do grafeno.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados do cálculo das propriedades eletrônicas do modelo apresentado no capítulo 4, por meio da diagonalização das matrizes equivalentes referentes às equações 4.17 e 4.33, em conjunção com o cálculo autoconsistente do número de ocupação, obtido por meio das equações 4.39 e 4.40. Exploramos os efeitos dos parâmetros de impureza ( $\epsilon_d$ ,  $\Gamma$ , e  $U$ ) e do acoplamento RSO ( $\lambda_R$ ) nas propriedades eletrônicas e magnéticas do grafeno, à temperatura zero. A estrutura das bandas de energia é analisada seguindo o caminho  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na Zona de Brillouin, abrangendo os pontos de simetria da rede. Além disso, avaliamos a DOS e a PDOS, onde a curva  $PDOS(d\sigma)$  descreve a densidade de estados projetada no orbital da impureza de spin  $\sigma$ .

Inicialmente, focamos na influência do acoplamento RSO no grafeno, variando o parâmetro  $\lambda_R$  para estudar a configuração das bandas de energia. Em seguida, voltamos nossa atenção para a introdução de uma impureza no grafeno, onde variamos sistematicamente os parâmetros referentes à impureza, com o objetivo de avaliar a formação de um momento magnético. Concluímos integrando ambas as análises ao considerar conjuntamente os efeitos do acoplamento RSO e da presença da impureza, para compreender como estes fatores interagem e se influenciam mutuamente. Os parâmetros da rede do grafeno são mantidos constantes ao longo de nossa análise, com  $a = 1.42\text{\AA}$ ,  $D = 7eV$  e  $t = 1,42eV$ , proporcionando uma base sólida para a investigação. (UCHOA et al., 2008)

A constante de acoplamento Rashba é da ordem de  $10^{-3}eV$ . Experimentos com grafeno em uma superfície de Ni(111) exibem um acoplamento de até  $225meV$  ???. Considerando essa observação, adotamos valores que são fisicamente plausíveis para a análise:  $\lambda_R = 0meV$ ,  $100meV$ ,  $150meV$  e  $200meV$ . Na figura 9 apresentamos os espectros da energia oriundos da diagonalização da matriz equivalente do Hamiltoniano

$H_{GSO}$ , representada pela equação 4.17 . No grafeno puro, figura 9(a), as bandas de energia são duplamente degeneradas, refletindo a simetria entre os spins up e down na ausência de perturbações externas. A introdução do acoplamento RSO, figura 9(b-d), produz uma suavização dos vértices das bandas de valência e de condução, tomando uma forma parabólica, como ocorre nos sistemas tridimensionais, e introduz uma separação das respectivas bandas de energia, que aumenta à medida que  $\lambda_R$  cresce. Porém, essa divisão tende a desaparecer nas proximidades dos pontos de simetria  $M$  e  $\Gamma$  da primeira Zona de Brillouin. A maior separação entre os espectros da energia ocorre no ponto  $K$  de Dirac, e é nula nos pontos de simetria  $M$  e  $\Gamma$ . Observa-se que no ponto  $M$  o espectro da energia sofre uma inflexão. Esse efeito pode ser compreendido considerando a geometria da zona de Brillouin e a natureza da dispersão dos elétrons no grafeno (DEDKOV et al., 2008) (RYBKINA et al., 2023).

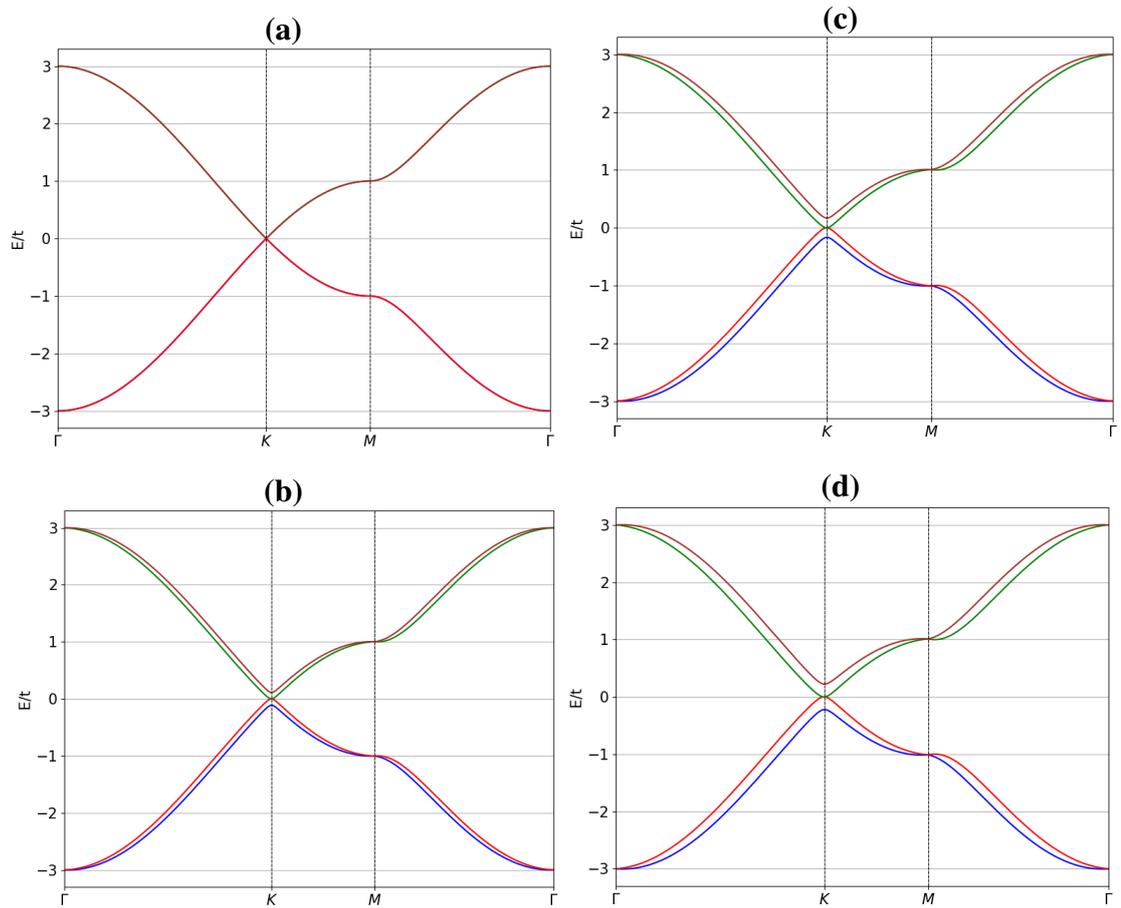


Figura 9: Bandas de energia do grafeno puro (a) e com acoplamento RSO (b-d), calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma-K-M-\Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. As variações do acoplamento são exploradas na sequência (a)  $\lambda_R = 0meV$ , (b)  $\lambda_R = 100meV$ , (c)  $\lambda_R = 150meV$  e (d)  $\lambda_R = 200meV$ .

Agora, analisaremos o caso da impureza adsorvida no grafeno. Conforme discutido na seção 2.5, a formação de momento magnético na impureza ocorre quando  $\epsilon_d < \epsilon_F < 2\epsilon_d + U$ . Para explorar esse fenômeno, examinaremos uma série de configurações onde os parâmetros são variados satisfazendo essa desigualdade. Os valores para a energia da impureza, hibridização e a interação Coulombiana são, respectivamente:  $\epsilon_d = -t/2, -t/3$  e  $-t/4$ ;  $\Gamma = t/4, t$  e  $2t$ ;  $U = t, 2t$  e  $3t$ . Essa abordagem permite explorar o surgimento de um momento magnético na impureza sobre diferentes espectros na aproximação de campo médio. É importante ressaltar que, nessa aproximação, descarta-se o efeito Kondo devido à eliminação da flutuação de spin resultante da tomada da média em todas as configurações.

Na Figura 10, analisamos como o acoplamento da impureza ao grafeno é afetado ao variarmos o parâmetro de hibridização  $\Gamma$ , mantendo constantes  $\epsilon_d = -t/2$  e  $U = t$ . O foco desta análise é compreender como a intensidade do acoplamento modifica as propriedades eletrônicas do sistema. No regime de hibridização fraca ( $\Gamma = t/4$ ), figura 10(a), observa-se que os orbitais da impureza, representados pelas PDOS, apresentam uma localização bem definida, tanto abaixo quanto acima do nível de Fermi. É notável que no ponto de inflexão situado em  $M$ , a PDOS apresenta um pico na correspondente energia. Diferente do caso do grafeno puro, em que os estados energéticos são spin-degenerados, neste caso, a interação com a impureza levanta a degenerescência de spin, de maneira que, abaixo do nível de Fermi é preponderante os estados com spin up ( $d \uparrow$ ) e acima do nível de Fermi prepondera os estados com spin down ( $d \downarrow$ ). No regime intermediário ( $\Gamma = t$ ), figura 10(b), os picos da PDOS se alargam e diminuem em intensidade, enquanto no regime de hibridização forte ( $\Gamma = 2t$ ), figura 10(c), esses picos se convertem em dois pequenos picos, refletindo a baixa probabilidade de ocupação devido à forte ligação dos elétrons com o grafeno, o que dificulta a ocupação dos estados da impureza. É interessante observar a simetria apresentada entre as densidades de estados das bandas de condução superiores com as bandas de valências inferiores, como reflexo da conservação elétron-buraco no grafeno. Considerando que em todos os casos representados na figura 10 as densidades de estados dos spins up e down ( $d \uparrow$  e  $d \downarrow$ ) são diferentes, de maneira que o sistema apresenta magnetização localizada dos orbitais  $d_\sigma$ .

Na figura 11, variamos  $\epsilon_d$  e mantemos  $\Gamma = t/2$  e  $U = t$ , para assim esclarecer como a energia da impureza afeta o sistema. Especificamente, quando  $\epsilon_d = -t/2$ , figura 11(a), obtemos o regime do modelo de Anderson simétrico, onde  $\epsilon_d = -U/2$ .

Este regime é caracterizado por preservar a simetria de partícula-buraco, isso é refletido na simetria dos picos da PDOS em relação ao nível de Fermi.

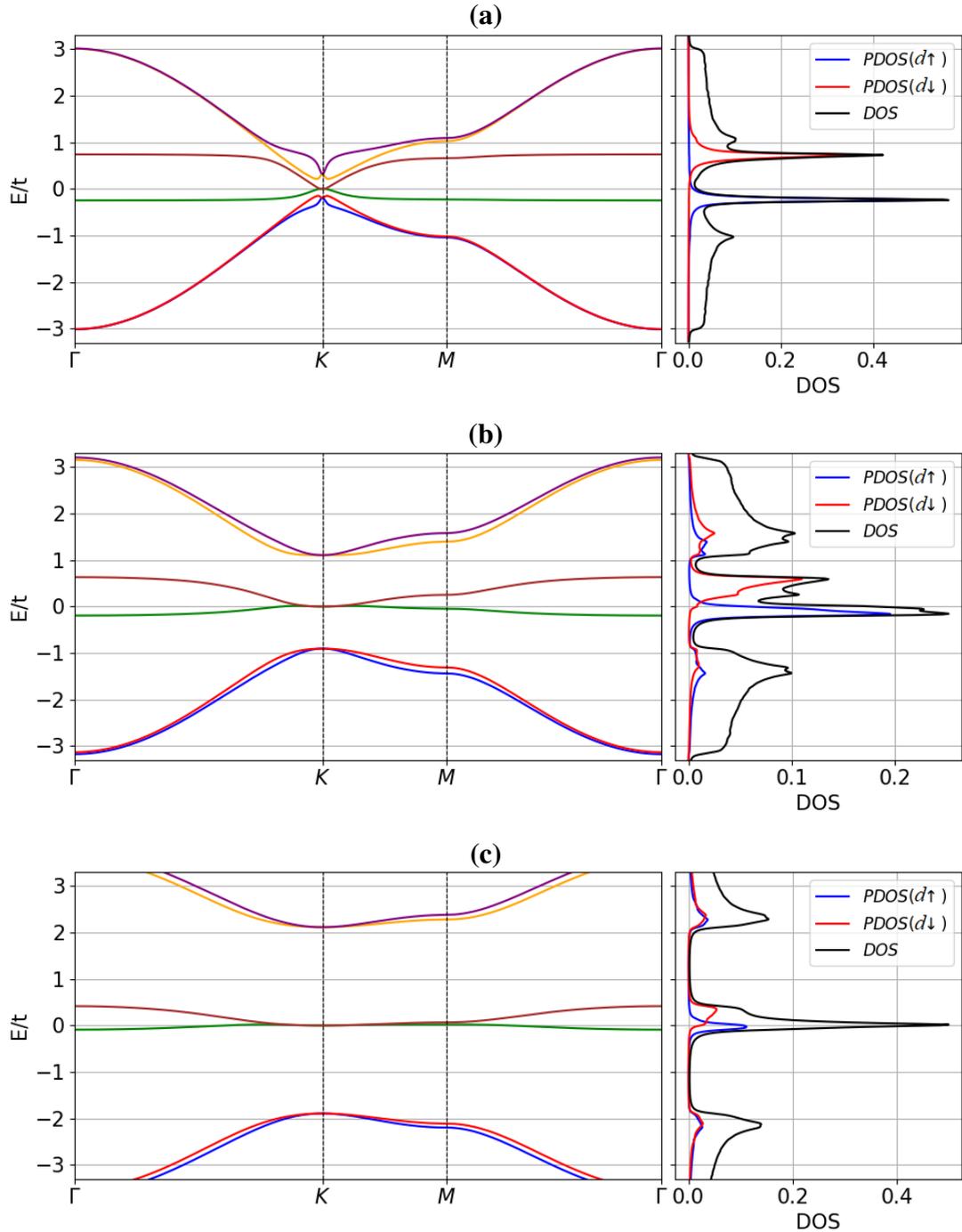


Figura 10: À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/2$  e  $U = t$ . As variações do parâmetro de hibridização  $\Gamma$  são exploradas nos gráficos (a)  $\Gamma = t/4$ , (b)  $\Gamma = t$  e (c)  $\Gamma = 2t$ .

Por outro lado, os cenários em que  $\epsilon_d \neq -U/2$ , figuras 11(b) e 11 (c), desviam-se para o regime do modelo de Anderson assimétrico. Nesses casos, a simetria de partícula-buraco é quebrada, resultando em assimetrias notáveis nas características da PDOS. Isso leva a um desequilíbrio na ocupação de spins, potencialmente aumentando o momento magnético.

Os efeitos da interação Coulombiana na impureza são mostrados na figura 12, onde mantemos  $\Gamma = t/2$  e  $\epsilon_d = -t/4$ , enquanto o valor de  $U$  é variado. Através da análise das curvas da PDOS, sob essas condições, nota-se um deslocamento do orbital desocupado em direção a energias superiores, acompanhado por um alargamento e uma redução de seu pico. Isso reflete o fato de que a energia adicional necessária para a ocupação do segundo orbital na impureza depende de  $U$ . Esse comportamento exemplifica o princípio de exclusão de Pauli e evidencia a crescente repulsão Coulombiana que atua sobre os elétrons ao tentarem ocupar o mesmo estado quântico, tornando mais custoso energeticamente a ocupação simultânea dos orbitais.

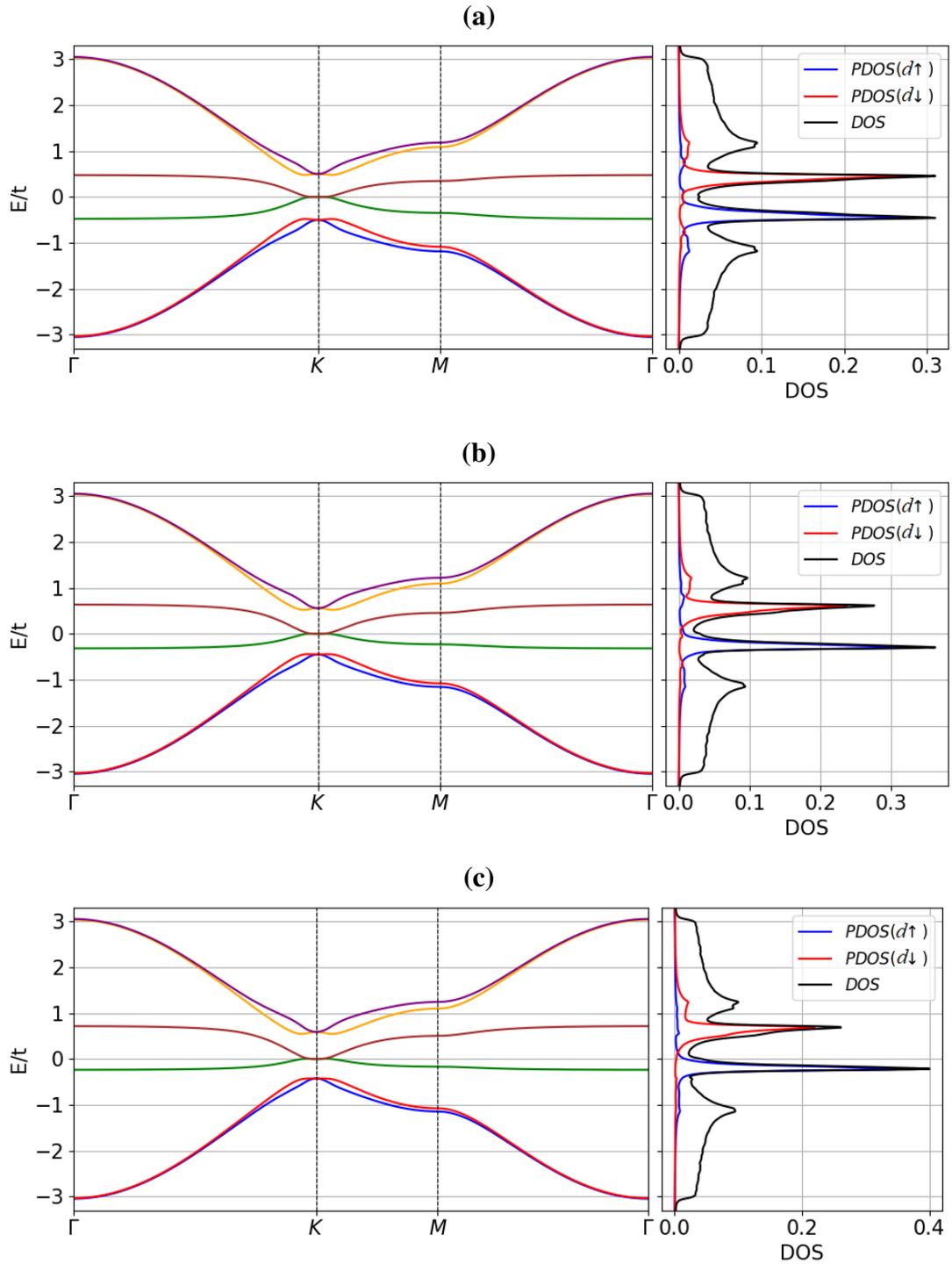


Figura 11: À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\Gamma = t/2$  e  $U = t$ . As variações do parâmetro  $\epsilon_d$  são exploradas nos gráficos (a)  $\epsilon_d = -t/2$ , (b)  $\epsilon_d = -t/3$  e (c)  $\epsilon_d = -t/4$ .

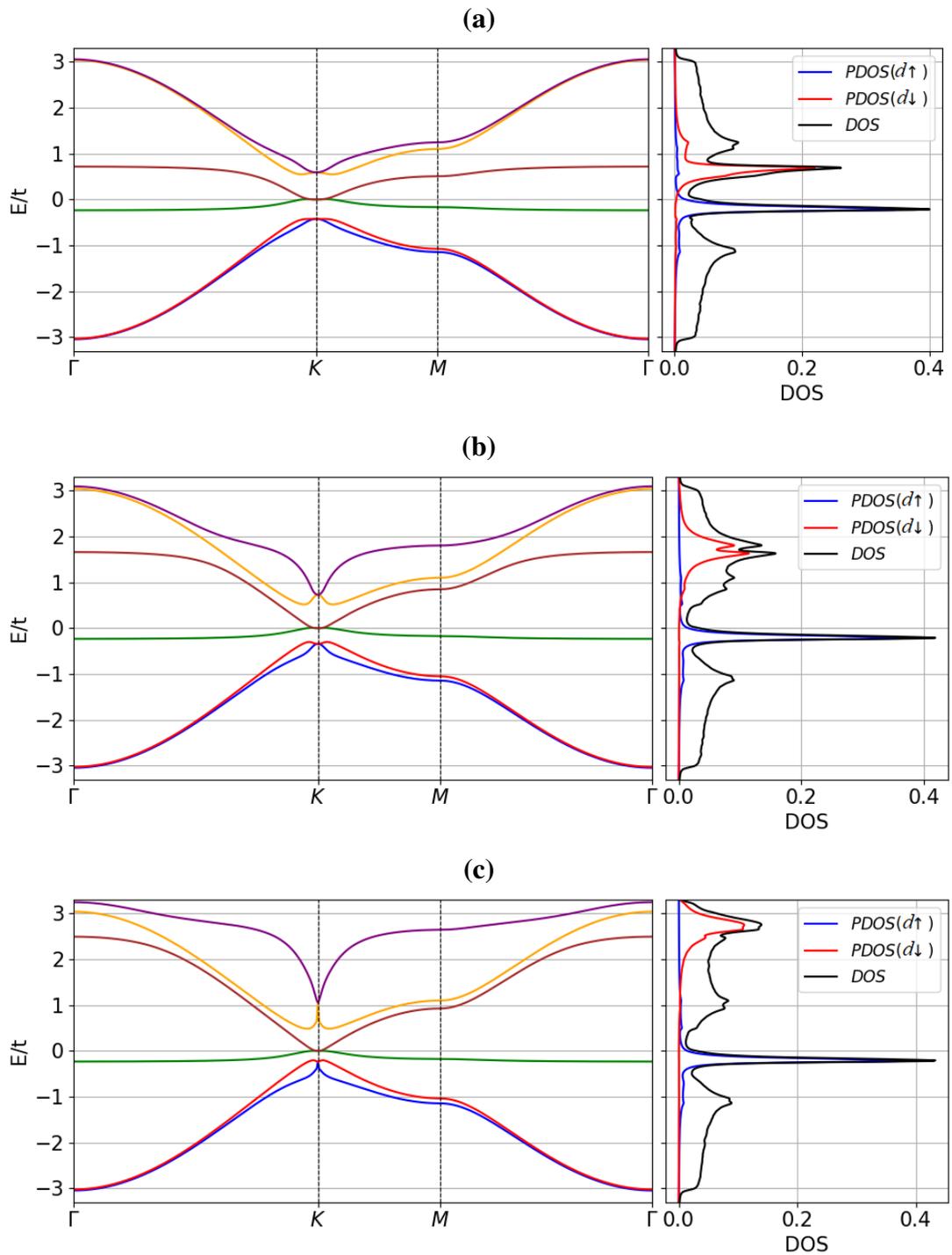


Figura 12: À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/4$  e  $\Gamma = t/2$ . As variações do parâmetro  $U$  são exploradas nos gráficos (a)  $U = t$ , (b)  $U = 2t$  e (c)  $U = 3t$ .

Nas Figuras 13 e 14 é apresentada a magnetização em termos de  $\epsilon_d$  e  $U$ , de acordo com a equação 2.28. No caso da figura 13, as curvas magnetização da impureza em função da interação Coulombiana para  $\epsilon_d = -t/2$ ,  $-t/3$ , e  $t/4$ , fornecem uma visão detalhada de como as interações eletrônicas internas afetam as propriedades magnéticas da impureza. Este comportamento da magnetização com o aumento de  $U$  para diferentes  $\epsilon_d$  ilustra a competição entre a energia da impureza, que determina a disponibilidade de estados eletrônicos para ocupação, e a interação Coulombiana, que penaliza a dupla ocupação devido à repulsão entre elétrons.

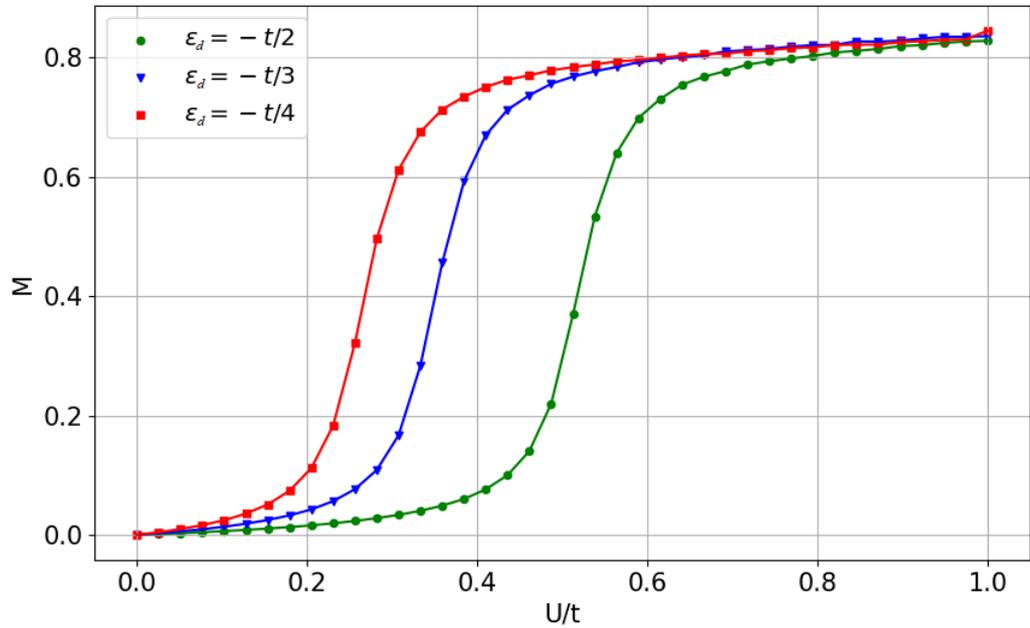


Figura 13: Magnetização, em unidades de magneton de Bohr  $\mu_B$ , da impureza em função da interação Coulombiana  $U$  para diferentes valores da energia da impureza  $\epsilon_d = -t/2$  (verde),  $-t/3$  (azul) e  $-t/4$  (vermelho). Estes resultados foram obtidos a partir da equação 2.28, cujo cálculo foi obtido para 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, mantendo fixo  $\Gamma = t/2$ .

Adicionalmente, a figura 14 ilustra a variação da magnetização em função da energia da impureza  $\epsilon_d$ , considerando três valores distintos para a interação Coulombiana,  $U = t$ ,  $2t$ , e  $3t$ . Esta figura destaca como a magnetização reage sensivelmente às mudanças na energia da impureza, simultaneamente enfatizando as interações Coulombianas nas características magnéticas do sistema. Observa-se que, para todos os casos de  $U$  e altos valores de  $\epsilon_d$ , não existe magnetização, assim como não existe para o caso particular de  $U = t$  e baixos valores de  $\epsilon_d$ .

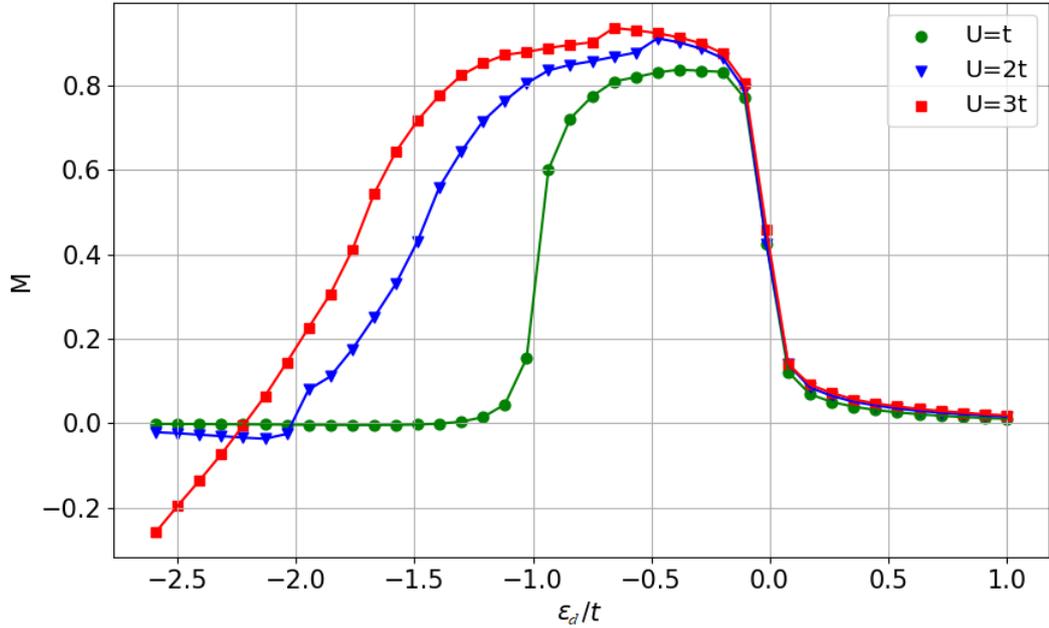
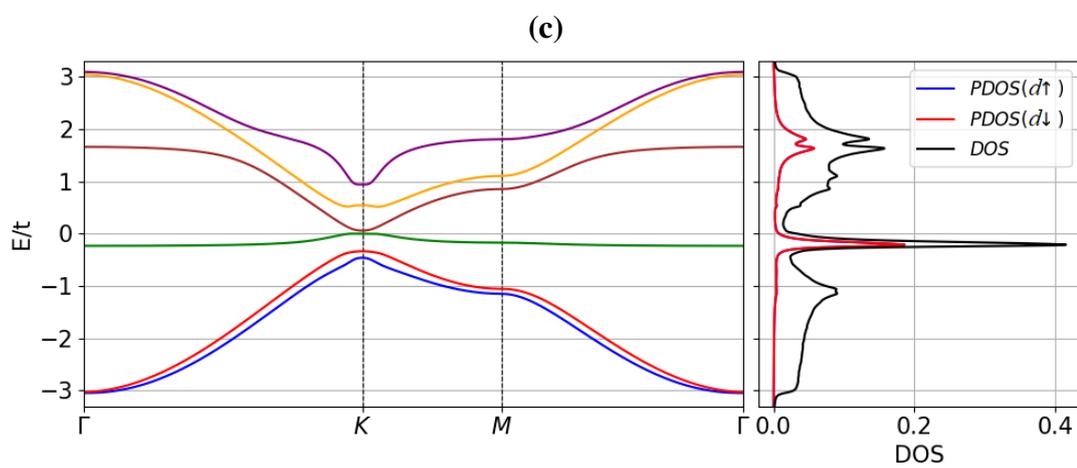
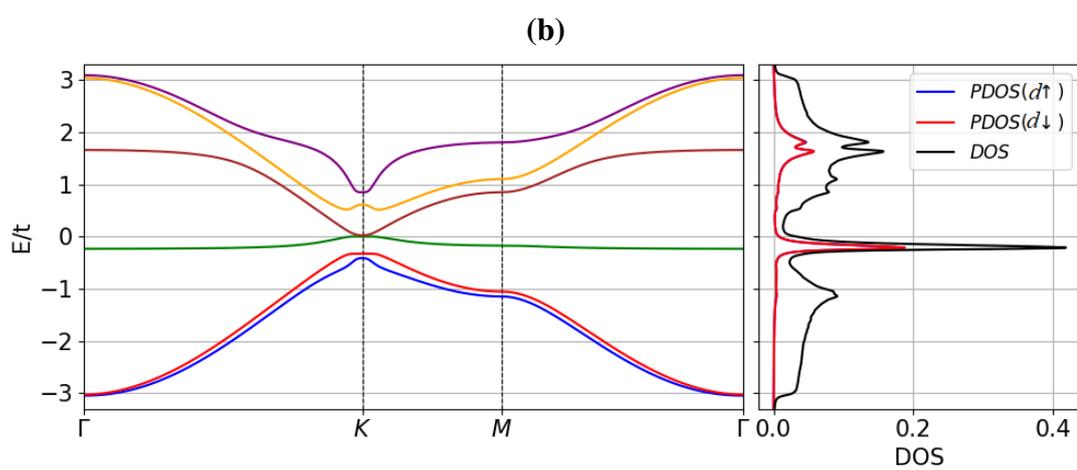
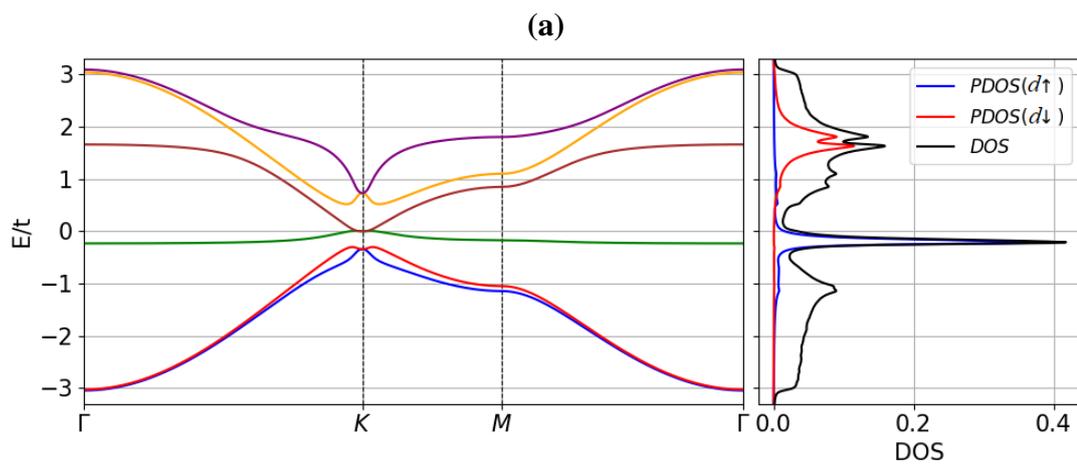


Figura 14: Magnetização, em unidades de magneton de Bohr  $\mu_B$ , da impureza em função da energia da impureza  $\epsilon_d$  para diferentes valores da interação Coulombiana  $U = t$  (verde),  $2t$  (azul) e  $3t$  (vermelho). Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, mantendo fixo  $\Gamma = t/2$ .

Prosseguimos com a introdução do acoplamento RSO ao sistema constituído pela folha de grafeno com uma impureza a ela adsorvida, cujos espectros de energia são obtidos da diagonalização da matriz equivalente dada pela equação 4.36, que representa o Hamiltoniano total  $H_{MODELO}^{MF}$  na aproximação de campo médio. Na figura 15 analisamos os diferentes valores da constante de Rashba  $\lambda_R = 0.0meV$ ,  $\lambda_R = 100meV$ ,  $\lambda_R = 150meV$  e  $\lambda_R = 200meV$ , mantendo fixos  $\epsilon_d = -t/4$ ,  $\Gamma = t/2$  e  $U = 2t$ . Observamos que a introdução dessa interação afeta significativamente os estados de spin, levando a uma sobreposição dos picos das PDOS, ou seja, a uma igualdade nos estados de ocupação de spin up e down da impureza. Isso acontece devido à natureza do acoplamento RSO, que induz uma mistura dos estados de spin das subredes do grafeno. Isso pode ser observado no termo de Rashba, equação 4.10, do Hamiltoniano  $H_{MODELO}^{MF}$  apresentado na equação 4.35. Assim, os estados de spin up e down se misturam resultando em curvas de PDOS iguais para os orbitais da impureza, que implica na perda da magnetização, pois a ocupação média dos orbitais da impureza serão iguais.



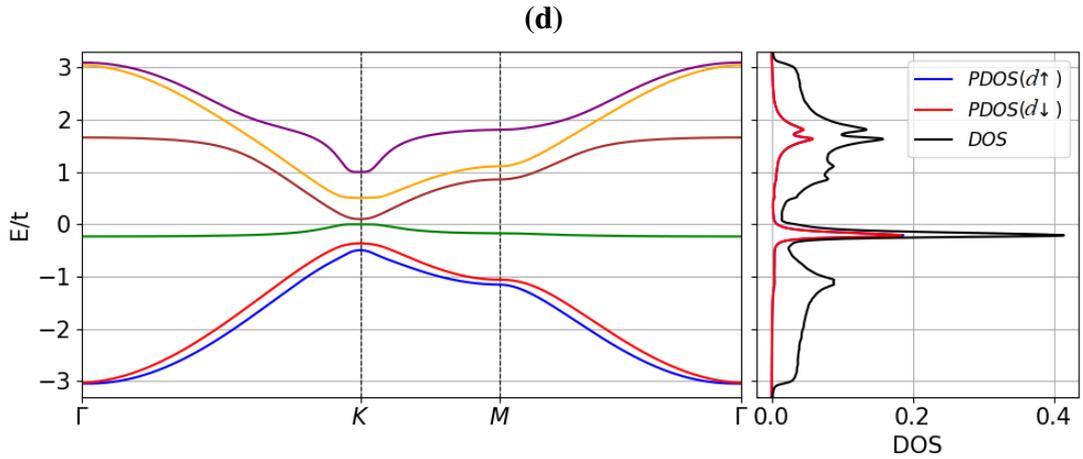


Figura 15: À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza sob a influência do acoplamento spin-órbita de Rashba, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M - \Gamma$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/4$ ,  $\Gamma = t/2$  e  $U = 2t$ . As variações do parâmetro  $\lambda_R$  são exploradas nos gráficos (a)  $\lambda_R = 0.0meV$ , (b)  $\lambda_R = 100meV$ , (c)  $\lambda_R = 150meV$  e (d)  $\lambda_R = 200meV$ .

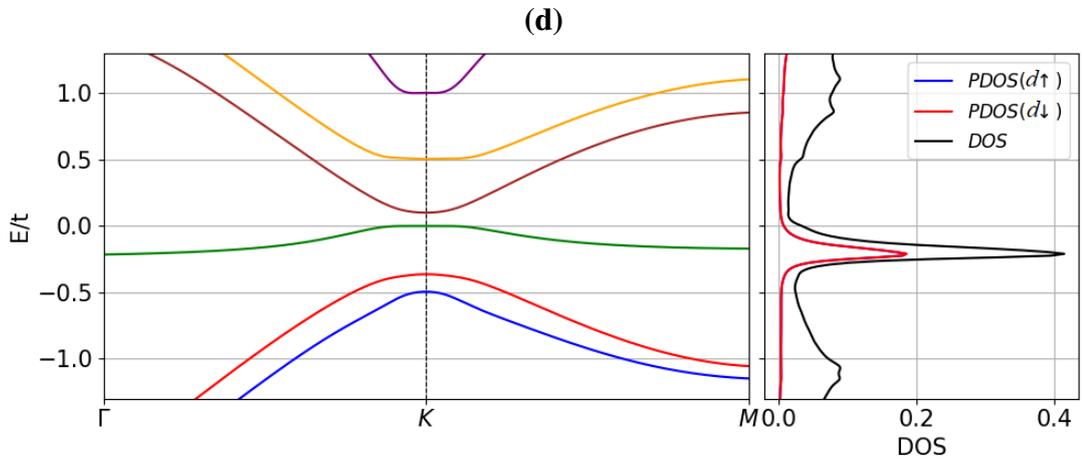


Figura 16: Ampliação centralizando no ponto  $K$ . À esquerda, são apresentadas as bandas de energia do grafeno com impureza sob a influência do acoplamento spin-órbita de Rashba, calculadas ao longo do caminho de  $\Gamma - K - M$  na primeira Zona de Brillouin. À direita, destacam-se a DOS em preto e as PDOS para os orbitais da impureza com spin up ( $d \uparrow$ ) em azul e spin down ( $d \downarrow$ ) em vermelho. Estes resultados foram obtidos a partir de cálculos sobre 60.000 pontos  $\vec{k}$  na primeira Zona de Brillouin, usando os parâmetros:  $\epsilon_d = -t/4$ ,  $\Gamma = t/2$ ,  $U = 2t$  e  $\lambda_R = 200meV$ .

Nas figuras 11, 10 e 12, as bandas de condução e valência do grafeno e o níveis da impureza sempre se tocam no ponto  $K$ , mas quando introduzimos o acoplamento

RSO, a simetria de inversão da estrutura de rede é quebrada e observamos novamente a separação das bandas de energia, semelhante aos casos da figura 9. Entretanto, para o acoplamento muito forte de  $\lambda_R = 200meV$ , é criado um pequeno gap de  $0.27129eV$  entre os níveis da impureza, conforme é mostrado no ampliação, figura 16.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram investigadas, à temperatura zero, as modificações nas propriedades eletrônicas e magnéticas do grafeno induzidas pela presença de impurezas e pelo acoplamento spin-órbita de Rashba.

A modelagem adotada baseia-se na aproximação de tight-binding para representar o grafeno, incorporando o modelo de Anderson para simular uma impureza e introduzindo o acoplamento spin-órbita de Rashba para capturar as interações originadas da quebra de simetria de inversão da estrutura de rede.

Para a solução do Hamiltoniano, empregamos um programa desenvolvido em Python que realiza a diagonalização do Hamiltoniano de forma autoconsistente. Este processo envolveu o cálculo da média do operador número, a magnetização, as bandas de energia, a DOS e a PDOS, baseando-se nos parâmetros de constante de Rashba, energia da impureza, a interação Coulombiana e a hibridização dos orbitais da impureza com os orbitais da subrede A do grafeno.

Por meio de análises numéricas, investigamos como os diferentes parâmetros da impureza e do acoplamento spin-órbita afetam a ocupação eletrônica e a formação de momentos magnéticos localizados. Os resultados destacam a capacidade de manipular a magnetização e as propriedades eletrônicas do grafeno através de ajustes nos parâmetros.

Verificamos a capacidade do acoplamento Rashba de manipular as propriedades eletrônicas do grafeno. Especificamente, a introdução do acoplamento Rashba permite a divisão das bandas de energia, além de possibilitar a atenuação da magnetização da impureza, evidenciando o potencial deste mecanismo para o controle das características eletrônicas e magnéticas do grafeno. Para certas regiões dos parâmetros do modelo, o acoplamento spin-órbita de Rashba introduz um pequeno gap de energia no ponto K

de Dirac.

Em conclusão, este estudo proporciona uma compreensão qualitativa das interações entre impurezas e a interação spin-órbita de Rashba no grafeno. Para estudos mais aprofundados fica a perspectiva do uso de métodos mais sofisticados, como a Teoria do Funcional de Densidade, e a inclusão de mais interações, como o acoplamento spin-órbita intrínseco, substratos e temperatura diferente de zero.

## REFERÊNCIAS

- AKHMEROV, A. et al. **Online course on topology in condensed matter**. [S.l.]: Delft University of Technology, 2015. <https://topocondmat.org/>.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- 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.
- BOEHM, H. et al. Surface properties of extremely thin graphite lamellae. In: PERGAMON PRESS NEW YORK, NY, USA. **Proceedings of the fifth conference on carbon**. [S.l.], 1962. v. 1, p. 73–80.
- BOEHM, H.-P. et al. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Wiley Online Library, v. 316, n. 3-4, p. 119–127, 1962.
- BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 66, n. 9, p. 1893–1901, 1994.
- BONACCORSO, F. et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 347, n. 6217, p. 1246501, 2015.
- BRUUS, H.; FLENSBERG, K. **Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics**. [S.l.: s.n.], 2004. v. 38.
- BYCHKOV, Y. A.; RASHBA, É. I. Properties of a 2d electron gas with lifted spectral degeneracy. **JETP lett**, v. 39, n. 2, p. 78, 1984.
- CAI, W. et al. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. **Nano letters**, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 1645–1651, 2010.
- CARLSSON, J. M. Buckle or break. **Nature Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 11, p. 801–802, 2007.
- CASTILLO-CELEITA, M.; JAKUBSKÝ, V. Reduction scheme for coupled dirac systems. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, IOP Publishing, v. 54, n. 45, p. 455301, oct 2021. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/1751-8121/ac2a06>.

CHO, S.; CHEN, Y.-F.; FUHRER, M. S. Gate-tunable graphene spin valve. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 91, n. 12, 2007.

COOPER, D. R. et al. Experimental review of graphene. **International Scholarly Research Notices**, Hindawi, v. 2012, 2012.

DARTORA, C.; JIMENEZ, M. J.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de dirac sem massa em (1+2)-d e o grafeno. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, p. 3301–1, 09 2015.

DEBYE, P.; SCHERRER, P. Interferenz an regellos orientierten teilchen im röntgenlicht i. **Physikalische Zeitschrift**, v. 17, p. 277–283, 1916.

DEDKOV, Y. S. et al. Rashba effect in the graphene/ni(111) system. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 100, p. 107602, Mar 2008.

DENIS, P. A.; IRIBARNE, F. Comparative study of defect reactivity in graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 37, p. 19048–19055, 2013.

DOBSON, J. F.; RUBIO, A. Nonuniversality of the dispersion interaction: analytic benchmarks for van der waals energy functionals. **arXiv preprint cond-mat/0502422**, 2005.

FAN, R. et al. Two-dimensional dirac materials: Tight-binding lattice models and material candidates. **ChemPhysMater**, v. 2, n. 1, p. 30–42, 2023. ISSN 2772-5715.

FASOLINO, A.; LOS, J.; KATSNELSON, M. I. Intrinsic ripples in graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 11, p. 858–861, 2007.

FAUGERAS, C. et al. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 4, p. 1889–1892, 2010.

FEHSKE, H.; SCHNEIDER, R.; WEISSE, A. **Computational Many-Particle Physics**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2010. (Lecture Notes in Physics). ISBN 9783642094149.

FOULKES, W. Tight-binding models and coulomb interactions for s, p, and d electrons. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2016.

FRIEDRICH, W. Eine neue interferenzerscheinung bei röntgenstrahlen. **Physikalische Zeitschrift**, v. 14, p. 317–19, 1913.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GHOSH, A.; FROTA, H. Interaction between the localized states in graphene. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 454, p. 237–242, 2018. ISSN 0304-8853.

GRAPHENE layer. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook.G02683>.

- GUPTA, T. Graphite: Carbon the gray. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2018. p. 175–196.
- HAN, W. et al. Graphene spintronics. **Nature nanotechnology**, v. 9, p. 794–807, 10 2014.
- HASSEL, O.; MARK, H. Über die kristallstruktur des graphits. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 25, p. 317–337, 1924.
- HEWSON, A. **The Kondo Problem to Heavy Fermions**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997. (Cambridge Studies in Magnetism).
- HUNLEY, D. P. Synthesis, integration, and physical characterization of graphene and carbon nanotubes. In: . [S.l.: s.n.], 2015.
- IRKHIN, Y. P. Electron structure of the 4f shells and magnetism of rare-earth metals. **Soviet Physics Uspekhi**, v. 31, n. 2, p. 163, feb 1988.
- KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 95, p. 226801, Nov 2005.
- \_\_\_\_\_.  $Z_2$  topological order and the quantum spin hall effect. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 95, p. 146802, Sep 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146802>>.
- Killi, M.; Heidarian, D.; Paramekanti, A. Controlling local moment formation and local moment interactions in bilayer graphene. **New Journal of Physics**, v. 13, n. 5, p. 053043, maio 2011.
- KOHLSCHÜTTER, V.; HAENNI, P. Zur kenntnis des graphitischen kohlenstoffs und der graphitsäure. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Wiley Online Library, v. 105, n. 1, p. 121–144, 1919.
- LANDAU, L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. **Phys. Z. Sowjetunion**, v. 11, n. 545, p. 26–35, 1937.
- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Course of theoretical physics**. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- LI, S.; GAO, J.-H. Local magnetic moment oscillation around an anderson impurity on graphene. 12 2019.
- MAHAN, G. **Many-Particle Physics**. [S.l.]: Springer US, 1990. (Physics of Solids and Liquids). ISBN 9780306434235.
- MANCHON, A. et al. New perspectives for rashba spin–orbit coupling. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 9, p. 871–882, 2015.
- MCCLURE, J. Diamagnetism of graphite. **Physical Review**, APS, v. 104, n. 3, p. 666, 1956.
- MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. **Physical review**, APS, v. 176, n. 1, p. 250, 1968.

METHFESSEL, M.; PAXTON, A. T. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 40, p. 3616–3621, Aug 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3616>>.

MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007.

MOTAHARI, S. **Kondo physics and thermodynamics of the Anderson impurity model by distributional exact diagonalization**. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.25673/2121>>.

NELSON, D.; PIRAN, T.; WEINBERG, S. **Statistical mechanics of membranes and surfaces**. [S.l.]: World Scientific, 2004.

NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.

NOLTING, W.; BREWER, W. **Fundamentals of Many-body Physics: Principles and Methods**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2009.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 10.1126/science.1102896, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OHISHI, M. et al. Spin injection into a graphene thin film at room temperature. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 46, n. 7L, p. L605, 2007.

PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. In: **Annales de l'institut Henri Poincaré**. [S.l.: s.n.], 1935. v. 5, n. 3, p. 177–222.

POURAN, H. M. Engineered nanomaterials in the environment, their potential fate and behaviour and emerging techniques to measure them. **Handbook of Environmental Materials Management**, Cham Springer International Publishing, p. 1–15, 2018.

RAZZAGHI, L.; HOSSEINI, M. V. Quantum transport of dirac fermions in graphene with a spatially varying rashba spin–orbit coupling. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 72, p. 89–94, 2015. ISSN 1386-9477.

RUESS, G.; VOGT, F. Höchstlamellarer kohlenstoff aus graphitoxhydroxyd. über den ort der aktiven eigenschaften am kohlenstoffkristall. **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, Springer, v. 78, p. 222–242, 1948.

RYBKINA, A. A. et al. Origin of giant rashba effect in graphene on pt/sic. **Symmetry**, v. 15, n. 11, 2023. ISSN 2073-8994.

SARMA, S. D. et al. Electronic transport in two-dimensional graphene. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 83, p. 407–470, May 2011.

SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. **Physical Review Letters**, APS, v. 53, n. 26, p. 2449, 1984.

SIMON, P.; CASULA, M. **Introduction of Many-Body Physics of Fermions and Bosons**. 2021. <<https://equip2.lps.u-psud.fr/wp-content/uploads/2021/12/manybody.pdf>>. Notas de Mestrado.

SLONCZEWSKI, J.; WEISS, P. Band structure of graphite. **Physical review**, APS, v. 109, n. 2, p. 272, 1958.

TOMBROS, N. et al. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 448, n. 7153, p. 571–574, 2007.

UCHOA, B. et al. Localized magnetic states in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 101, p. 026805, Jul 2008.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical review**, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.

WANG, M.; HAN, D. Thermal properties of 2d dirac materials mn 4 (m = be and mg): A first-principles study. **ACS Omega**, v. 7, p. 10812–10819, 03 2022.

XU, X. et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 3689, 2014.

YANG, B. Spin-orbit coupling in graphene and transition metal dichalcogenides. University of California, Riverside, 2017. Disponível em: <<https://escholarship.org/uc/item/6k54c72k>>.