

Universidade Estadual Paulista  
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - SP  
Departamento de Física e Química

# **Propriedades de transporte de um plano de grafeno com átomos adsorvidos**

Robyson dos Santos Machado

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
Doutorado

Ilha Solteira

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Tese de Doutorado**

# **Propriedades de transporte de um plano de grafeno com átomos adsorvidos**

**ROBYSON DOS SANTOS MACHADO**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

ILHA SOLTEIRA – SP

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Machado, Robyson dos Santos.  
M149p Propriedades de transporte de um plano de grafeno com átomos adsorvidos  
/ Robyson dos Santos Machado. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017  
75 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia  
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017

Orientador: Antonio Carlos Ferreira Seridonio  
Inclui bibliografia

1. Grafeno . 2. Estados ligados ao contínuo . 3. Efeito Fano . 4. STM.



Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção  
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação  
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação  
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Propriedades de transporte de um plano de grafeno com átomos adsorvidos

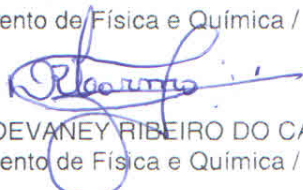
**AUTOR: ROBYSON DOS SANTOS MACHADO**

**ORIENTADOR: ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ  
Departamento de Física e Química / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira



Prof. Dr. MARCOS SERGIO FIGUEIRA DA SILVA  
Instituto de Física / Universidade Federal Fluminense (UFF) - Campus Praia Vermelha



Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS  
Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro

Ilha Solteira, 13 de dezembro de 2017

# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade na Terra, e por tudo que tem me concebido.

A Capes, pelo auxílio financeiro.

Ao meu orientador Antônio C. F. Seridonio, por confiar em minhas idéias e capacidades, e pelas discussões que contribuíram não só para este trabalho, mas também, para minha formação.

A meus pais, Dagoberto M. B. Machado e Nilza R. S. Machado, que me apoiaram incondicionalmente em todos os sentidos, por serem pessoas maravilhosas, e por me permitirem estar neste mundo.

À minha esposa e companheira, Beatriz F. Casagrande, por seu carinho, sua força, alegria, e humildade que inspiram nosso amor.

E por fim, aos amigos, Felipe Rizzo, Fábio Barrachi, Nicácio Ribeiro, Fernando Dessotti, Yuri Marques e Luciano Ricco que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho.

**DEDICO**

à Beatriz e Cecília pelo amor e incentivo.

# Resumo

Esta tese é dedicada ao estudo teórico das propriedades de transporte eletrônico do grafeno hospedando um par de átomos adsorvidos em diferentes geometrias. Na primeira delas, verificamos a densidade local de estados (LDOS) do plano de grafeno hospedando um par de átomos adsorvidos, distantes entre si, no centro de uma célula hexagonal da rede. Nesta primeira configuração, efeitos de correlação revelaram uma estrutura multiníveis na LDOS e padrões de batimentos na densidade de estados (DOS) induzida. Ambos efeitos são anisotrópicos e ocorrem na vizinhança dos pontos de Dirac. Em um segundo arranjo, estudamos a formação de estados ligados ao contínuo (BICs) adsorvendo um par de átomos em lados opostos do plano de grafeno e colineares com o centro de uma célula hexagonal. Mostramos que nesta configuração a LDOS é caracterizada por uma dependência cúbica na energia e que um mecanismo de interferência Fano destrutiva assistida por uma correlação de Coulomb nas impurezas leva a formação de BICs. Na terceira geometria, analisamos os efeitos do acoplamento não-local de um par de átomos adsorvidos colineares a um átomo de carbono da rede na LDOS do grafeno. Em tal arranjo, canais de tunelamento eletrônico distintos dão origem a um fator de interferência Fano  $q_0$ , que se torna um parâmetro de controle natural do sistema. Verificamos três regimes distintos para o sistema: (i) quando  $q_0 < q_{c1}$  (ponto crítico) uma dependência mista do pseudogap,  $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$ , leva o sistema a uma fase que apresenta BICs spin-degenerados; (ii) próximo à  $q_0 = q_{c1}$  quando  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$  o sistema é conduzido a uma transição de fase quântica em que a nova fase é caracterizada por BICs magnéticos, e (iii) no segundo valor crítico,  $q_0 > q_{c2}$ , a dependência cúbica do pseudogap com a energia recupera a degenerescência de spin e a fase com BICs não-magnéticos é restaurada. Verificamos ainda que um acoplamento local, nesta mesma geometria, não é propício a formação de BICs. No último caso, examinamos a afirmação de que o grafeno livre não demonstra qualquer propriedade ferróica, e mostramos que quando hospedando um par de impurezas ele pode ser conduzido a fases ferroelétrica e multiferróica por meio de um controle da inclinação dos cones de Dirac. A transição para a fase ferroelétrica ocorre gradativamente, enquanto que a fase multiferróica anômala surge abruptamente em uma transição de fase quântica.

**Palavras-chave:** Grafeno, spintrônica, transporte quântico, condutância diferencial, estados ligados ao contínuo, microscópio de varredura por tunelamento de elétrons.

# Abstract

In this thesis we present a detailed theoretical study of the electronic transport properties of graphene systems hosting a pair of adatoms in distinct geometries. In the first one, where the adatoms are placed distant from each other at the center of the hexagonal cell, we verify multilevel structure in the local density of states (LDOS) and beat patterns in the induced density of states (DOS) profiles due to correlation effects. The both findings are anisotropic and occur near the Dirac point. In the second system, we study the formation of bound states in the continuum (BICs) in a pair of adatoms on opposite sides of the graphene sheet and colinear with the center of the hexagonal cell. In such a set, we show that the LDOS is characterized by a cubic dependence in energy and that the Fano destructive interference assisted by Coulomb correlation in the adatoms gives rise to the BICs formation. In the third configuration, we analyze the effects of the nonlocal coupling in a pair of adatoms collinear to a carbon atom of the graphene sheet. In such a geometry, distinct tunneling paths lead to a Fano factor of interference  $q_0$ , which becomes a natural control parameter of the system. In this sense, we verify three distinct regimes: (i) when  $q_0 < q_{c1}$  (critical point) a mixed dependence of the pseudogap,  $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$ , gives rise to a phase presenting spin-degenerated BICs; (ii) near to  $q_0 = q_{c1}$ , we find a pseudogap  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ , where the system is driven to a quantum phase transition exhibiting magnetic BICs, and (iii) for the second critical point ( $q_0 > q_{c2}$ ) the cubic dependence of the pseudogap in energy recovers the spin degeneracy, thus restoring the non-magnetic BICs phase. In such geometry, we also verify that the local coupling does not allow the BICs formation. At last, we show that a graphene sheet hosting a pair of impurities can present ferroic and multiferroic phases by controlling the slope of the Dirac cones. The transition to the ferroic phase occurs gradually, while the anomalous multiferroic phase emerges abruptly by means of a quantum phase transition.

**Keywords:** Graphene, spintronics, quantum transport, differential conductance, bound states in the continuum, scanning tunneling microscope.



# Lista de Figuras

1.1	Esquema da rede hexagonal do grafeno. A estrutura é composta por duas subredes, chamadas de A e B. Os vetores $\delta_i$ conectam um átomo de carbono a seus vizinhos mais próximos. . . . .	3
1.2	Estrutura de bandas do grafeno. a) Energia de dispersão em função das componentes do vetor de onda $k_x$ e $k_y$ . b) A estrutura de bandas do grafeno na vizinhança do ponto de Dirac. O cone laranja representa a banda de valência e o cone cinza a banda de condução [1,4]. . . . .	6
1.3	Representação de um potencial $V(x)$ arbitrário e as possíveis soluções para uma partícula em torno de $x_0$ . . . . .	16
2.1	Dois átomos, rotulados por 1 e 2, são adsorvidos no centro de células hexagonais distantes na rede do grafeno. A separação entre as impurezas ao longo das direções zigzag e armchair é definida pela distância $\mathbf{d}$ . A LDOS do arranjo pode ser obtida por uma ponta de STM. . . . .	20
3.1	Esquema da geometria do arranjo estudado neste trabalho. (a) os círculos pontilhados em vermelho representam a rede fictícia composta pelos átomos fantasmas. (b) Na posição $R = 0$ a ponta de STM acopla com a impureza 1 e com os seis átomos de carbono (mostrada apenas para um $R$ arbitrário). (c) Átomos fantasmas (esferas em rosa) simulando as células de (b). (d) Geometria em que as impurezas estão alinhadas com um dos átomos de carbono da rede. . . . .	29
4.1	(a) Visão lateral: dois átomos adsorvidos colineares a um átomo de carbono do grafeno, e localizados exatamente abaixo da ponta do STM. (b) Visão do topo: os átomos estão acoplados a um átomo de carbono exatamente entre eles e aos seus segundos vizinhos. A intensidade relativa desses acoplamentos define o fator de interferência Fano $q_0$ , que desempenha o papel de um parâmetro de controle natural do sistema. Ele pode ser ajustado controlando a inclinação dos cones de Dirac na estrutura de bandas do grafeno. . . . .	43
5.1	Fase multiferróica de duas impurezas magnéticas, com níveis de energia distintos, colineares a um átomo de carbono da rede. . . . .	55

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Modelo Teórico . . . . .	3
1.1.1	Dispersão dos elétrons no grafeno . . . . .	3
1.1.2	Modelo de Anderson . . . . .	6
1.1.3	Modelo de Anderson para o Grafeno com impurezas . . . . .	8
1.2	Estados ligados no contínuo . . . . .	15
1.3	Sumário desta Tese . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Efeitos de correlações entre átomos adsorvidos na LDOS do grafeno</b>	<b>19</b>
2.1	Particularidades do modelo . . . . .	19
2.2	Discussão e conclusão . . . . .	22
2.3	Artigo publicado . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Estados ligados no contínuo de átomos fantasmas no grafeno</b>	<b>28</b>
3.1	Particularidades do modelo . . . . .	28
3.2	Discussão e conclusão . . . . .	32
3.3	Artigo publicado . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Estados magnéticos aprisionados ao contínuo do grafeno originados por uma transição de fase quântica</b>	<b>42</b>
4.1	Particularidades do modelo . . . . .	42
4.2	Discussão e conclusão . . . . .	45
4.3	Artigo publicado . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Realização de multiferroicidade anômala no grafeno com impurezas magnéticas</b>	<b>54</b>
5.1	Particularidades do modelo . . . . .	54
5.2	Discussão e conclusão . . . . .	56
5.3	Artigo publicado . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>65</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>67</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um sistema naturalmente bidimensional formado por átomos de carbono organizados periodicamente em uma rede hexagonal, onde a descrição tight-binding resulta em uma estrutura de bandas composta por cones de Dirac que se tocam nos extremos da zona de Brillouin [1-3]. Esse peculiar arranjo exibe uma relação de dispersão relativística no limite de baixas energias, isto é, na vizinhança dos pontos de Dirac os elétrons se comportam como férmions sem massa. Conseqüentemente, sistemas baseados no grafeno fornecem condições apropriadas para emular fenômenos relativísticos no domínio de Física da matéria condensada. Após o trabalho de Novoselov em 2004 [4], o grafeno esteve no foco das pesquisas em Física de ambas as comunidades, teórica e experimental. Em particular, as propriedades de transporte do grafeno (e de outras nanoestruturas baseadas em carbono) atraíram o interesse de pesquisadores [1-10].

Com o surgimento deste novo material, diversos trabalhos demonstraram a possibilidade de controlar a adsorção de impurezas em folhas individuais de grafeno [5,6]. A presença de tais impurezas altera as propriedades magnéticas [8-10] e de transporte do grafeno [11-13], tornando-o propício a várias aplicações tecnológicas. A fim de explorar as propriedades físicas de tais átomos, bem como seus efeitos nas propriedades do hospedeiro, a técnica de microscopia de varredura por tunelamento de elétrons (STM: scanning tunneling microscope) é reconhecida como uma ferramenta experimental eficiente para medidas de densidade local de estados (LDOS: local density of states) de sistemas bidimensionais [14].

Um aparato de STM consiste em uma ponta metálica capaz de detectar a LDOS via medidas de condutância diferencial. Ademais, a ponta percebe um efeito envolvendo o espalhamento eletrônico pelas impurezas, conhecido como oscilações de Friedel, que emerge no sinal da condutância como um padrão oscilatório amortecido quando a posição da ponta é alterada [15,16].

As propriedades de átomos magnéticos adsorvidos no grafeno tem sido discutidas teoricamente no quadro do modelo de Anderson de uma impureza [17] para dois limites térmicos ( $T_K$  corresponde a temperatura de Kondo): 1)  $T \gg T_K$ , onde o método de campo-médio de Hartree-Fock é válido [8,9], e 2)  $T \ll T_K$ , regime governado pela formação da nuvem Kondo, para o qual o papel dos efeitos da forte correlação se torna crucial [18-20]. Para o último caso, adsorvendo um átomo extra ao hospedeiro, um interessante efeito surge: a interação RKKY mostra-se fortemente anisotrópica [21-24]. Adicional-

---

mente, a LDOS destes sistemas é governada pelo efeito de interferência Fano [25].

O efeito Fano surge devido a uma interferência entre diferentes canais de transporte eletrônico. Essencialmente, é uma competição entre possíveis caminhos de espalhamento. Tal efeito se origina a partir da interferência entre os elétrons itinerantes que viajam pela banda de condução do hospedeiro e aqueles que são espalhados pelas impurezas [26]. Outra interferência surge entre os elétrons que tunelam da ponta do STM diretamente para o hospedeiro e aqueles que tunelam via impureza. O perfil da condutância diferencial será definido pela superposição destes caminhos eletrônicos, os quais dependem das propriedades do hospedeiro. Trabalhos recentes [27-29], tem apontado o efeito Fano como principal mecanismo para a emergência dos estados ligados no contínuo (BICs: bound states in the continuum) e sua possível observação experimental.

BICs foram preditos teoricamente por von Neumann e Wigner em 1929 [30] como estados quânticos com funções de onda localizadas e quadrado integráveis, mas tendo energias dentro do contínuo de estados delocalizados. As soluções da correspondente equação de Schrodinger são caracterizadas por uma interferência destrutiva entre ondas parciais, que cancela a amplitude da função de onda em longas distâncias do potencial. O tema só teve uma ascendência após o trabalho de Stillinger e Herrick em 1975 [31]. Desde então, BICs são preditos em uma variedade de sistemas eletrônicos, óticos e fotônicos [27-29]. No contexto de estruturas formadas por átomos de carbono, as fitas de grafeno se mostraram apropriadas para a detecção de BICs [32,33]. Todavia, de uma perspectiva de transporte quântico, tais estados ligados são difíceis de serem detectados. De fato, como os elétrons nos BICs não decaem para o contínuo, eles se tornam invisíveis em experimentos de transporte. Por isso, de modo a evidenciar a existência dos BICs, propostas para novas configurações experimentais que visam sua detecção são de fundamental interesse.

Diante deste quadro, esta tese é dedicada ao estudo das propriedades de transporte eletrônico do grafeno hospedando um par de átomos adsorvidos em diferentes geometrias. Como dito anteriormente, o caso de uma única impureza foi estudado para diferentes posições na rede, resultando em alterações nas propriedades magnéticas e de transporte do grafeno. A adsorção de uma segunda impureza traz efeitos de correlação que resultam em novas propriedades magnéticas, eletrônicas e de condução deste semimetal. O estudo de tais resultados é apresentado nesta tese como um compêndio de publicações acerca deste sistema. Nas próximas seções, o modelo teórico e as propriedades básicas do arranjo serão introduzidas.

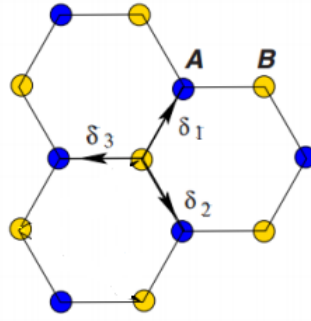


Figura 1.1: Esquema da rede hexagonal do grafeno. A estrutura é composta por duas subredes, chamadas de A e B. Os vetores  $\delta_i$  conectam um átomo de carbono a seus vizinhos mais próximos.

## 1.1 Modelo Teórico

### 1.1.1 Dispersão dos elétrons no grafeno

O Hamiltoniano “tight-binding”, no espaço dos momentos, dos elétrons na rede do grafeno é

$$H_G = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}], \quad (1.1)$$

onde  $\phi(\mathbf{k}) = -t \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i}$  com  $\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a\hat{i}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{j}$ ,  $\boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a\hat{i}}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{j}$  e  $\boldsymbol{\delta}_3 = -a\hat{i}$  representando os vetores que conectam um átomo da subrede B aos seus vizinhos mais próximos e  $t$  é a energia de hopping entre os mesmos. Os elétrons são descritos pelos operadores  $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $a_{\mathbf{k}\sigma}$ ) e  $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $b_{\mathbf{k}\sigma}$ ) para criação (aniquilação) de um elétron em um estado quântico definido pelo número de onda  $\mathbf{k}$  e com spin  $\sigma$ , respectivamente nas subredes A e B.

Para considerarmos o problema de auto-valores para o grafeno isolado, vamos escrever a equação 1.1 em sua forma matricial

$$H_G = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger & b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & \phi(\mathbf{k}) \\ \phi^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}\sigma} \\ b_{\mathbf{k}\sigma} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

calculando seus auto-valores:

$$\det(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_G) = 0 \quad \therefore \quad \begin{vmatrix} -\varepsilon & \phi(\mathbf{k}) \\ \phi^*(\mathbf{k}) & -\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (1.3)$$

obtemos

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \pm |\phi(\mathbf{k})|, \quad (1.4)$$

onde o sinal de mais ou menos está relacionado as bandas superior e inferior, respectivamente. Os pontos de Dirac  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ , localizados nos cantos da zona de Brillouin, estão posicionados no espaço dos momentos em

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}\hat{i} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\hat{j} \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a}\hat{i} - \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\hat{j} \quad (1.5)$$

e outros cinco pontos na zona de Brillouin relacionados por simetria. Combinando os vetores  $\boldsymbol{\delta}_i$  com o ponto  $\mathbf{K}$  (ou  $\mathbf{K}'$ ), obtemos:

$$\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\delta}_1 = \frac{2\pi}{3a} \times \frac{a}{2} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \times \frac{\sqrt{3}a}{2} = \frac{2\pi}{3}, \quad (1.6)$$

$$\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{2\pi}{3a} \times \frac{a}{2} - \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \times \frac{\sqrt{3}a}{2} = 0 \quad (1.7)$$

e

$$\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\delta}_3 = -\frac{2\pi}{3a} \times a = -\frac{2\pi}{3}. \quad (1.8)$$

Podemos expandir  $\phi(\mathbf{k})$  em torno do ponto de Dirac. Assim, considerando  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ , com  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$  [3], e utilizando a expansão em série de Taylor, podemos escrever:

$$\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx \phi(\mathbf{K}) + \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}}, \quad (1.9)$$

onde expandimos até primeira ordem em  $\mathbf{K}$ . Calculando a derivada de  $\phi(\mathbf{k})$ , obtemos:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{k})}{\partial k_x} = -t \sum_i \frac{\partial e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i}}{\partial k_x} = -it \sum_i \delta_{ix} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i} \quad (1.10)$$

e

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{k})}{\partial k_y} = -t \sum_i \frac{\partial e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i}}{\partial k_y} = -it \sum_i \delta_{iy} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i}. \quad (1.11)$$

Logo, o segundo termo da expansão pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} &= -it \sum_i q_x \delta_{ix} e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} - it \sum_i q_y \delta_{iy} e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} \\
&= -it \sum_i [q_x \delta_{ix} + q_y \delta_{iy}] e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_i} \\
&= -it([q_x \delta_{1x} + q_y \delta_{1y}] e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_1} + [q_x \delta_{2x} + q_y \delta_{2y}] e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_2} \\
&\quad + [q_x \delta_{3x} + q_y \delta_{3y}] e^{i\mathbf{K} \cdot \delta_3}) \\
&= -it \left[ q_x \frac{a}{2} + q_y \frac{a\sqrt{3}}{2} \right] \times e^{2\pi i/3} \\
&\quad + \left[ q_x \frac{a}{2} - q_y \frac{a\sqrt{3}}{2} \right] \times 1 - [q_x a] \times e^{-2\pi i/3} \\
&= -it \frac{a}{2} \left( \frac{1}{2} (q_x + \sqrt{3}q_y)(-1 + i\sqrt{3}) + (q_x - \sqrt{3}q_y) + q_x(1 + i\sqrt{3}) \right) \\
&= -it \frac{a}{2} \left[ \frac{3}{2} q_x (1 + i\sqrt{3}) + i \frac{3}{2} q_y (1 + i\sqrt{3}) \right] \\
&= -it \frac{3a}{2} (q_x + iq_y) e^{i\pi/3} = \frac{3}{2} ta e^{i\pi/3} (q_y - iq_x). \tag{1.12}
\end{aligned}$$

Como  $\phi(\mathbf{K}) = 0$ , podemos escrever  $\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})$  da seguinte maneira:

$$\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx \frac{3}{2} ta e^{i\pi/3} (q_y - iq_x). \tag{1.13}$$

Logo, tomando seu módulo, obtemos:

$$|\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})| \approx \frac{3}{2} ta |\mathbf{q}| \tag{1.14}$$

e a fase de  $\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})$  pode ser obtida por:

$$\frac{\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})}{|\phi(\mathbf{K} + \mathbf{q})|} = e^{i\delta(\mathbf{K}+\mathbf{q})} \approx e^{i\pi/3} \frac{(q_y - iq_x)}{|\mathbf{q}|}. \tag{1.15}$$

Assim, combinando as equações 1.4 e 1.14, chegamos em

$$\varepsilon_{\mathbf{K}+\mathbf{q}} = \pm \frac{3}{2} ta |\mathbf{q}| = \pm v_F |\mathbf{q}| \tag{1.16}$$

para a energia de dispersão dos elétrons no grafeno em torno do ponto  $\mathbf{K}$  (ou  $\mathbf{K}'$ ). A equação 1.16 é semelhante a dispersão de uma partícula relativística com velocidade de Fermi  $v_F = \frac{3}{2} ta$ , que é, um férmion de Dirac. Por isso, em baixas energias (energias muito menores do que a largura de banda), a descrição efetiva do problema “tight-binding” reduz os seis pontos da zona de Brillouin a dois cones de Dirac, cada um deles associados a subredes diferentes. A descrição de baixa energia é válida desde que os momentos característicos da excitação sejam menores do que um corte,  $k_c$  ( $D = v_F k_c$ ). A figura 1.2

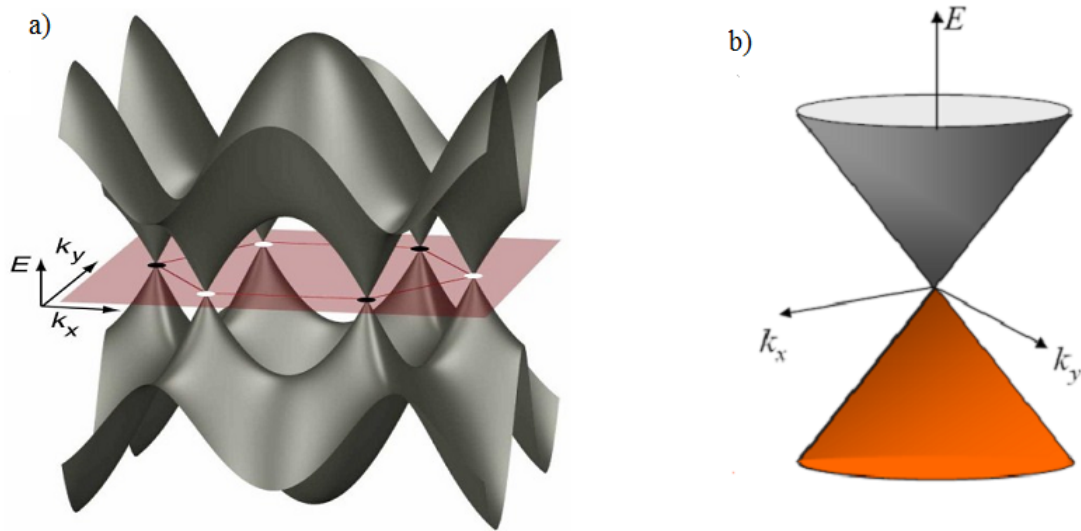


Figura 1.2: Estrutura de bandas do grafeno. a) Energia de dispersão em função das componentes do vetor de onda  $k_x$  e  $k_y$ . b) A estrutura de bandas do grafeno na vizinhança do ponto de Dirac. O cone laranja representa a banda de valência e o cone cinza a banda de condução [1,4].

a) ilustra a estrutura de bandas completa do grafeno, e a figura 1.2 b) é uma ampliação da estrutura de bandas próximo a um dos pontos de Dirac (no ponto  $\mathbf{K}$  ou  $\mathbf{K}'$ ) [3].

### 1.1.2 Modelo de Anderson

P.W. Anderson, por volta de 1960, desenvolveu um modelo efetivo que descreve a formação de momentos magnéticos locais em um metal [17]. Nesse modelo, a banda de um hospedeiro metálico não magnético é representada por um conjunto de estados de Bloch e a impureza é tratada como um sítio localizado em que um único orbital eletrônico, o mais externo, contribui ao processo de condução. A energia necessária para localizarmos um elétron no sítio da impureza com um dado spin é  $\varepsilon_d$ . O estado pode ser ocupado por um único elétron ou dois, respeitando-se o princípio de exclusão de Pauli. No segundo caso, surge uma energia de repulsão coulombiana entre os elétrons

$$U = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_d(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_d(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (1.17)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $\phi_d(\mathbf{r})$  é a função de onda associada ao autoestado de um elétron na impureza em uma dada posição  $\mathbf{r}$ .

Uma impureza magnética quando adsorvida em um metal não magnético pode dar origem a um momento magnético localizado. Isso ocorre quando essa apresenta os orbitais  $d$  ou  $f$  incompletos (metais de transição, terras raras). No modelo a banda de condução do metal hospedeiro é tratada como um gás de elétrons livres, então



$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_F \quad (1.18)$$

representa a energia de um elétron de condução. Escolhendo-se o nível de Fermi como  $\varepsilon_F = 0$ ,  $\varepsilon_d$  torna-se o custo em energia para introduzir o primeiro elétron na impureza. Para adicionar o segundo, com spin contrário, devido o princípio de exclusão de Pauli, o custo adicional fica estabelecido pela energia de repulsão coulombiana dada pela equação 1.17. Há também um acoplamento do estado da impureza com um dado estado  $\mathbf{k}$  da banda de condução do metal, determinado por um elemento de matriz  $V_{\mathbf{k}d}$ . Esse elemento gera uma hibridização entre tais estados, e por isso, existe uma probabilidade do elétron de condução visitar o nível da impureza. Assim sendo, podemos então enunciar o Hamiltoniano de Anderson de uma impureza como

$$H^A = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_d d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}d} (c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + d_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}) \quad (1.19)$$

onde  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  e  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  são operadores fermiônicos que criam e aniquilam, respectivamente, elétrons na banda de condução com spin  $\sigma$ ,  $d_{\sigma}^\dagger$  ( $d_{\sigma}$ ) cria (aniquila) um elétron com spin  $\sigma$  no orbital localizado  $d$  na impureza e  $n_{d\sigma} = d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma}$  é o operador número para um elétron localizado de spin  $\sigma$ . Ressaltamos que a repulsão Coulombiana favorece a formação de momentos magnéticos localizados, pois inibe a dupla ocupação. Adicionalmente, é o acoplamento que causa transições entre um elétron inicialmente no estado da impureza para um estado  $\mathbf{k}$  da banda e vice versa. A taxa  $\frac{1}{\tau}$  associada a essa transição é dada pela regra de ouro de Fermi

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2 N(\varepsilon_F)}{\hbar} \equiv \frac{2\Delta}{\hbar}, \quad (1.20)$$

onde  $\tau$  é o tempo de vida do elétron no orbital da impureza,  $N(\varepsilon_F)$  é a densidade de estados da banda de condução avaliada no nível de Fermi. Como resultado de tal transição, o nível de energia na impureza fica alargado, sendo essa largura governada por  $\Delta = \pi |V_{\mathbf{k}d}|^2 N(\varepsilon_F)$ , a qual leva à hibridização entre a banda de condução e o estado da impureza.

Vemos que o modelo de Anderson depende de  $\varepsilon_d$ ,  $U$  e de  $\Delta$ . Dessa forma, o custo total em energia para colocar dois elétrons na impureza é  $2\varepsilon_d + U$ . O sistema torna-se favorável à formação de momento magnético localizado nas condições  $\varepsilon_d < \varepsilon_F$  e  $\varepsilon_d + U > \varepsilon_F$ .

Quando a condição  $2\varepsilon_d + U = 0$  é satisfeita, o hamiltoniano do modelo de Anderson se torna invariante sob a chamada transformação partícula-buraco, que corresponde trocar todos os operadores de criação por operadores de aniquilação e vice-versa. Desta forma, as propriedades físicas presentes na banda de valência são as mesmas da banda de condução. Existem quatro regimes de interesse para o sistema impureza-hospedeiro: i) Se  $\varepsilon_d > \varepsilon_F$ ,

os elétrons da banda de condução não possuirão energia suficiente para ocupar os estados  $\varepsilon_d$  e  $\varepsilon_d + U$ . Desta forma, os estados energéticos da impureza permanecerão vazios, não resultando no aparecimento de momento magnético local; ii) Se os dois níveis da impureza estão ocupados, ou seja  $\varepsilon_d < \varepsilon_d + U < \varepsilon_F$ , não há um desemparelhamento de spins no sistema, evitando assim, a formação de momento magnético local; iii) Se os níveis  $\varepsilon_d$  ou  $\varepsilon_d + U$  estão próximos ao nível de Fermi, mas apenas  $\varepsilon_d$  está ocupado. Esta ocupação única permite que exista um elétron desemparelhado na impureza. Porém neste cenário, a taxa de troca de elétrons com a banda de condução é intensa, gerando uma flutuação de carga no estado. Desta forma, os estados são ocupados parcialmente por elétrons de spin up e down com a mesma probabilidade, impossibilitando o aparecimento de momento magnético local. Tal situação é chamada de regime de valência intermediária. iiiii) O regime que prediz o aparecimento de momentos magnéticos locais ocorre quando o nível  $\varepsilon_d$  está abaixo do nível de Fermi e  $\varepsilon_{d\sigma} + U$  está acima, com  $V$  muito pequeno, de modo que a flutuação de carga não acontece com tanta intensidade. Nesta configuração, o nível abaixo de  $\varepsilon_F$  é ocupado por um elétron de determinado spin por um longo período de tempo, originando um momento magnético devido a orientação de spin do elétron que ocupou a impureza.

### 1.1.3 Modelo de Anderson para o Grafeno com impurezas

O Hamiltoniano do arranjo é composto por três partes

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{2D} + \mathcal{H}_{\text{tip}} + \mathcal{H}_{\text{tun}}. \quad (1.21)$$

O primeiro termo descreve o grafeno hospedando as impurezas, onde empregamos o modelo de Anderson [17,18]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2D} = & \sum_{s\sigma} \int dk \varepsilon_k c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{jd} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\ & + \mathcal{U} \sum_j n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \sum_{j\sigma} \int dk \mathcal{V}_k (c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \text{H.c.}), \end{aligned} \quad (1.22)$$

A superfície eletrônica do hospedeiro é descrita pelos operadores  $c_{sk\sigma}^\dagger$  ( $c_{sk\sigma}$ ) para criação (aniquilação) de um elétron em um estado quântico rotulado pelo número de onda  $k$ , spin  $\sigma$ ,  $s = n, l$  com  $n = A, B$  para as subredes e  $l = \mathbf{K}, \mathbf{K}'$  para os pontos de Dirac. A relação de dispersão para os elétrons no grafeno é

$$\varepsilon_k = \hbar v_F k, \quad (1.23)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividido por  $2\pi$  e  $v_F \sim \frac{c}{300}$  a velocidade de Fermi, onde  $c$  é a

velocidade da luz. Na referência [18], o hamiltoniano “tight-binding” para o grafeno, dado pela equação 1.1, foi diagonalizado empregando uma representação de ondas parciais e escrito em uma base similar ao modelo de gás de elétrons. No hamiltoniano de Anderson em nosso modelo, utilizamos a representação desenvolvida em tal referência. Para as impurezas,  $d_{j\sigma}^\dagger$  ( $d_{j\sigma}$ ) cria (aniquila) um elétron com spin  $\sigma$  no estado  $\varepsilon_{jd\sigma}$ , com o índice  $j = 1, 2$  correspondente as impurezas acima e abaixo, respectivamente, da superfície do grafeno. O terceiro termo na equação 1.22 descreve a interação coulombiana  $\mathcal{U}$  nos níveis localizados das impurezas, com  $n_{j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$  como operador número. Finalmente, os últimos dois termos acoplam o contínuo de estados do grafeno e os níveis  $\varepsilon_{jd}$ , onde H.c. corresponde ao hermitiano conjugado do primeiro termo. Essa hibridização ocorre no sítio da impureza por meio de um acoplamento  $\mathcal{V}_k$ , sua forma será definida pela geometria de adsorção das impurezas.

O segundo termo da equação 1.21 é descrita pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{\text{tip}} = \sum_{q\sigma} \varepsilon_q b_{q\sigma}^\dagger b_{q\sigma} \quad (1.24)$$

que corresponde aos elétrons livres na ponta do STM com energia  $\varepsilon_q$  governados pelos operadores fermiônicos  $b_{q\sigma}^\dagger$  e  $b_{q\sigma}$ . Com o intuito de acoplar o hospedeiro e esses elétrons livres da ponta, definimos o Hamiltoniano de tunelamento

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tun}} &= \sum_{\sigma} \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger [t_c \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + t_{d1} d_{1\sigma}] + \text{H.c.} \\ &= t_c \sum_{\sigma} \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger \tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) + \text{H.c.}, \end{aligned} \quad (1.25)$$

onde  $\Psi_{\text{tip}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}\sigma}$  é o operador de campo da extremidade da ponta,

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int M_k \sqrt{|k|} dk c_{sk\sigma} \quad (1.26)$$

é o operador de campo para o sítio do grafeno acoplado as impurezas, em que  $\mathcal{N}$  é o número de estados de condução,  $\Omega_0$  é a área da célula unitária, e o formato do parâmetro  $M_k$  será definido pelo tipo de acoplamento e posição das impurezas na rede, detalhes de sua definição pode ser encontrado na referência [18]. E

$$\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) = \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + (t_{d1}/t_c) d_{1\sigma}, \quad (1.27)$$

define o operador de campo de tunelamento, que leva em conta a interferência quântica entre o tunelamento eletrônico ( $t_c$ ) direto para a rede de grafeno e o tunelamento ( $t_{d1}$ ) via impureza 1. É válido notar que estas amplitudes são integrais de superposição que hibridizam a ponta do STM com o arranjo grafeno+impurezas [34,35], portanto, alterações

nestes parâmetros equivale a deslocar verticalmente a ponta de STM.

Para analisarmos as propriedades de transporte do sistema, devemos focar na LDOS do hospedeiro e a correspondente densidade de estados (DOS) dos átomos adsorvidos. Segundo a teoria de resposta linear, em que a ponta do STM pode ser tratada perturbativamente, a condutância diferencial pode ser obtida pela expressão [9]:

$$G(V, \mathbf{R}) = \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_c \int d\varepsilon \left\{ -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(\varepsilon - eV) \right\} \text{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{R}). \quad (1.28)$$

Em um intervalo de temperaturas onde podemos seguramente definir a função degrau como a distribuição de Fermi no hospedeiro, a equação 1.28 se torna

$$G(V, \mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_c \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - eV) \text{LDOS}(\varepsilon, \mathbf{R}). \quad (1.29)$$

Logo a condutância diferencial é determinada por

$$G(V, \mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_c \text{LDOS}(eV, \mathbf{R}), \quad (1.30)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $\Gamma_c = 4\pi t_c^2 \rho_{\text{tip}}$ ,  $t_c$  é o termo de tunelamento entre a ponta do STM e o hospedeiro,  $\rho_{\text{tip}}$  é a densidade de estados da ponta,  $V$  é a voltagem aplicada e LDOS é a densidade local de estados do sistema grafeno+impurezas. Portanto, o perfil da LDOS define a condutância do dispositivo em baixas temperaturas.

A LDOS pode ser calculada por

$$\text{LDOS} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)], \quad (1.31)$$

onde  $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)$  é a transformada de Fourier da função de Green retardada temporal

$$\mathcal{G}_{\sigma} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[\tilde{\Psi}_{\sigma}(\tau), \tilde{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(0)]_+\}, \quad (1.32)$$

onde  $\theta(\tau)$  é a função degrau,  $\varrho_{2\text{D}}$  é a matriz densidade do sistema e  $[\dots, \dots]_+$  é o anti-comutador entre os operadores de campo, segundo a representação de Heisenberg.

Reescrevendo  $\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R})$  em termos de  $\mathcal{C}_j = (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^{-1} (t_{d_1}/t_c) \delta_{j1}$ , obtemos

$$\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) = \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + (\pi \mathcal{D}_0 v_0) \sum_j \mathcal{C}_j d_{j\sigma} \quad (1.33)$$

em que  $\mathcal{D}_0$  e  $v_0$  denotam a DOS do grafeno livre de impurezas e a hibridização hospedeiro-impurezas, respectivamente. Vamos começar substituindo a equação 1.33 em  $\mathcal{G}_{\sigma}$ , e obte-

mos

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_\sigma &= \left( \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_{\bar{s}\bar{s}} \int M_k \sqrt{|k|} dk \\
&\times M_q \sqrt{|q|} dq \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}} + (\pi \mathcal{D}_0 v_0) \sum_{j\bar{s}} \mathcal{C}_j \\
&\times \left( \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \right) \int M_k \sqrt{|k|} dk \\
&\times (\mathcal{G}_{d_{j\sigma} c_{sk\sigma}} + \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}) + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{j\bar{l}} \mathcal{C}_j \mathcal{C}_l \mathcal{G}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}},
\end{aligned} \tag{1.34}$$

com as novas funções de Green  $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}}$ ,  $\mathcal{G}_{d_{j\sigma} c_{sk\sigma}}$ ,  $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}$  e  $\mathcal{G}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}$  a serem calculadas pelo método da equação de movimento (EOM). Para isso, vamos considerar primeiro

$$\mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D}[c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \tag{1.35}$$

cujas derivada temporal  $\partial_\tau \equiv \frac{\partial}{\partial \tau}$  é

$$\begin{aligned}
\partial_\tau \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}} &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D}[c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^\dagger(0)]_+\} \\
&- \frac{i}{\hbar} (\hbar v_F k) \mathcal{G}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}} - \frac{i}{\hbar} \sum_j \mathcal{V}_k \mathcal{G}_{d_{j\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}},
\end{aligned} \tag{1.36}$$

onde usamos

$$\begin{aligned}
i\hbar \partial_\tau c_{sk\sigma}(\tau) &= [c_{sk\sigma}, \mathcal{H}_{2D}] = (\hbar v_F k) c_{sk\sigma}(\tau) \\
&+ \sum_j \mathcal{V}_k d_{j\sigma}(\tau).
\end{aligned} \tag{1.37}$$

Realizando a transformada de Fourier para o espaço de energias, resolvemos a equação 1.36 para  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}}$  e obtemos

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}} = \frac{\delta(k-q) \delta_{\bar{s}\bar{s}}}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} + \sum_j \frac{\mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}}, \tag{1.38}$$

onde  $\varepsilon^+ = \varepsilon + i0^+$ .

É possível notarmos que precisamos calcular a função de Green mista  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}}$ . Para isto, definimos a função de Green avançada

$$\mathcal{F}_{d_{j\sigma} c_{\bar{s}q\sigma}} = \frac{i}{\hbar} \theta(-\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D}[d_{j\sigma}^\dagger(0), c_{\bar{s}q\sigma}(\tau)]_+\}, \tag{1.39}$$

cuja equação de movimento resulta em

$$\begin{aligned} \partial_\tau \mathcal{F}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} &= -\frac{i}{\hbar} \delta(\tau) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{j\sigma}^\dagger(0), c_{sq\sigma}(\tau)]_+\} \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} (\hbar v_F q) \mathcal{F}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} - \frac{i}{\hbar} \sum_l \mathcal{V}_q \mathcal{F}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}, \end{aligned} \quad (1.40)$$

onde novamente usamos a equação 1.37, permutando  $k \leftrightarrow q$ . A transformada de Fourier da equação 1.40 nos fornece

$$\varepsilon^- \tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} = (\hbar v_F q) \tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} + \sum_l \mathcal{V}_q \tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}, \quad (1.41)$$

com  $\varepsilon^- = \varepsilon - i0^+$ . Utilizando a propriedade  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} = (\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}})^\dagger$  na equação 1.41, obtemos

$$\varepsilon^+ \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} = (\hbar v_F q) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} + \sum_l \mathcal{V}_q \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}, \quad (1.42)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} c_{sq\sigma}} = \sum_l \frac{\mathcal{V}_q}{\varepsilon^+ - \hbar v_F q} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}. \quad (1.43)$$

Aplicando o procedimento análogo, calculamos

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sq\sigma} d_{j\sigma}} = \sum_l \frac{\mathcal{V}_q}{\varepsilon^+ - \hbar v_F q} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}}. \quad (1.44)$$

Agora, juntando as equações 1.44, 1.43 e 1.38 com a equação 1.34 no espaço de energias, obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_\sigma &= \left( \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi \Omega_0}{\mathcal{N}}} \right)^2 \sum_s \int M_k^2 k dk \frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon_k} \\ &\quad + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} (\tilde{\mathcal{A}}_j - i\mathcal{B}_j) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}} (\tilde{\mathcal{A}}_l - i\mathcal{B}_l) \\ &\quad + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} \mathcal{C}_j (\tilde{\mathcal{A}}_l - i\mathcal{B}_l) (\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}}) \\ &\quad + (\pi \mathcal{D}_0 v_0)^2 \sum_{jl} \mathcal{C}_j \mathcal{C}_l \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}, \end{aligned} \quad (1.45)$$

onde definimos a auto-energia como

$$\Sigma = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_k \mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = \pi v_0^2 \mathcal{D}_0 (\tilde{\mathcal{A}}_j - i\mathcal{B}_j). \quad (1.46)$$

Assim, calculando  $-\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma})$ , determinamos a LDOS obtida pela ponta do STM como

$$\text{LDOS} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)] = 2\mathcal{D}_0 + \sum_{\sigma j l} \Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}, \quad (1.47)$$

em que

$$\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma} = -(\pi v_0^2 \mathcal{D}_0^2) \text{Im}[(\mathcal{A}_l - i\mathcal{B}_l) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}} (\mathcal{A}_j - i\mathcal{B}_j)] \quad (1.48)$$

é a LDOS induzida pelos átomos adsorvidos, com  $\mathcal{A}_j = \frac{1}{\pi v_0^2 \mathcal{D}_0} \text{Re}\Sigma + \delta_{j1} (\pi^2 v_0^2 \mathcal{D}_0^2)^{-1/2} (t_{d1}/t_c)$  descrevendo o fator de interferência Fano e  $\mathcal{B}_j = -\frac{1}{\pi v_0^2 \mathcal{D}_0} \text{Im}\Sigma$  é o parâmetro que pode dar origem as oscilações de Friedel.

Devemos ressaltar que a  $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$  descrevem ondas eletrônicas distintas. O caso  $j \neq l$  representa ondas de um dado spin  $\sigma$  que se deslocam entre as impurezas 1 e 2, enquanto a situação contrária descreve ondas espalhadas pelas mesmas. Para uma energia particular  $\varepsilon$  as primeiras podem se encontrar defasadas por uma fase  $\pi$  (anti-ressonância Fano) em relação as segundas. Este processo de espalhamento, resulta em um mecanismo para a emergência dos BICs, como será discutido nos capítulos posteriores.

Como vimos na equação 1.48, a análise da  $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$  depende das funções de Green para as impurezas  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}$  ( $j = 1, 2$  e  $l = 1, 2$ ). Além disso, para estudarmos as propriedades de transporte do sistema precisamos conhecer também, a  $\text{DOS}_{jj}^{\sigma}$  das impurezas, que é possível determinarmos por

$$\text{DOS}_{jj}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}). \quad (1.49)$$

Dessa forma, vamos empregar o método da equação de movimento à função de Green retardada de uma partícula

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[d_{l\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^{\dagger}(0)]_+\}. \quad (1.50)$$

Realizando a álgebra necessária, encontramos

$$\begin{aligned} (\varepsilon^+ - \varepsilon_{ld}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}} &= \delta_{lj} + \Sigma \sum_{\bar{l}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{l}\sigma} d_{j\sigma}} \\ &+ \mathcal{U} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{\bar{l}\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}}. \end{aligned} \quad (1.51)$$

Aqui  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{\bar{l}\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}$  é uma função de Green de duas partículas composta por quatro oper-

adores, que é obtida a partir da transformada de Fourier de

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(\tau)n_{d_l\bar{\sigma}}(\tau),d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (1.52)$$

com  $\bar{\sigma}$  correspondendo ao spin oposto a  $\sigma$ . Então, aplicando o método da equação de movimento à equação 1.52 e tomando sua transformada de Fourier, obtemos

$$\begin{aligned} (\varepsilon^+ - \varepsilon_{ld} - \mathcal{U})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} &= \delta_{lj} \langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle \\ &+ \sum_{\tilde{s}} \int dk \mathcal{V}_k (\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &- \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma},d_{j\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}} d_{l\sigma},d_{j\sigma}}), \end{aligned} \quad (1.53)$$

expressa em termos das novas funções de Green também de quatro operadores, aqui  $\langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle$  nos fornece a ocupação eletrônica média dos átomos adsorvidos definida por

$$\langle n_{d_l\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\varepsilon_F=0} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}d_{l\bar{\sigma}}}) d\varepsilon. \quad (1.54)$$

Para resolvermos o sistema de funções de Green na equação 1.53 vamos empregar o método de aproximação Hubbard I [36]. Tal aproximação assume que o par de operadores com os mesmos índices de spin pode ser extraído da função de Green e considerado como uma média. Este método determina os picos de Hubbard  $\varepsilon_d$  e  $\varepsilon_d + U$  também obtidos via renormalização numérica de grupo (NRG) para o grafeno com um único átomo adsorvido [37]. Dessa forma, podemos seguramente aplicar tal aproximação ao nosso sistema. Desacoplando, então, duas das funções de Green do lado direito da equação 1.53

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle c_{sk\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \quad (1.55)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}} d_{l\sigma},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \quad (1.56)$$

e calculando a terceira função de Green  $(\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}})$  via o método da equação de movimento, ficamos com

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) &= \mathcal{V}_k \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) + \sum_{\tilde{l} \neq l} \mathcal{V}_k \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\tilde{l}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \\ &- \sum_{\tilde{s}} \mathcal{V}_k \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \\ &+ \sum_{\tilde{s}} \mathcal{V}_k \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma}c_{\tilde{s}q\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}(\varepsilon^+), \end{aligned} \quad (1.57)$$



onde novamente desacoplamos da seguinte forma

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{i\bar{\sigma}} d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{i\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{i\bar{\sigma}} d_{j\sigma}}(\varepsilon^+), \quad (1.58)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}q\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle c_{\bar{s}q\bar{\sigma}}^\dagger d_{i\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}(\varepsilon^+), \quad (1.59)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{sk\sigma} c_{\bar{s}q\bar{\sigma}} d_{j\sigma}}(\varepsilon^+) \approx \langle d_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}q\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma} d_{j\sigma}}(\varepsilon^+). \quad (1.60)$$

Assim, é possível fecharmos o sistema de funções de Green originado na equação 1.51, e obtermos as seguintes soluções para a mesma:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}^{\bar{\sigma}}}, \quad (1.61)$$

onde

$$\lambda_j^{\bar{\sigma}} = \left(1 + \frac{\mathcal{U} \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \mathcal{U} - \Sigma}\right), \quad (1.62)$$

e

$$\tilde{\Sigma}_{j\bar{j}}^{\bar{\sigma}} = \Sigma + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma^2}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma} \quad (1.63)$$

é a auto-energia total, com  $\bar{j} = 2, 1$  respectivamente para  $j = 1, 2$ , assim identificamos impurezas distintas, e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma} \quad (1.64)$$

são as funções de Green mistas.

## 1.2 Estados ligados no contínuo

A fim de compreender o conceito de BICs, vamos analisar um potencial  $V(x)$  arbitrário, como mostrado na figura 1.3. As diferentes soluções da equação de Schrödinger para um elétron nas proximidades de  $x_0$  nos revelam características de estado ligado ou partícula livre dependendo da energia deste elétron. No entanto, von Neumann e Wigner em 1929 [30] mostraram que para uma classe de potenciais, um estado com nível de energia discreto pode emergir em meio a um espectro contínuo de energia.

Consideremos o potencial  $V(x)$  da figura 1.3, onde nos deparamos com três situações

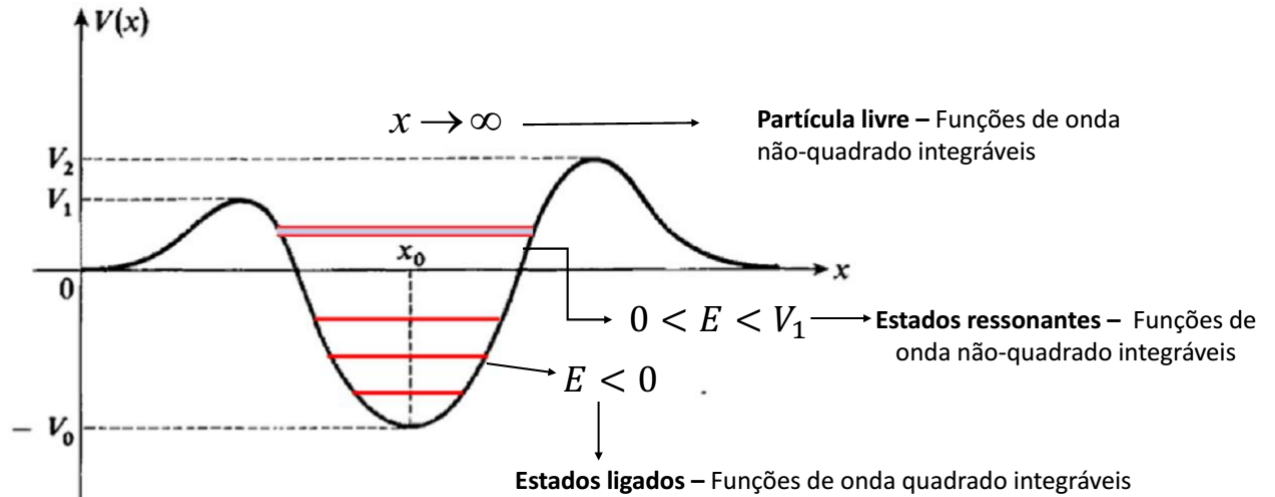


Figura 1.3: Representação de um potencial  $V(x)$  arbitrário e as possíveis soluções para uma partícula em torno de  $x_0$ .

distintas: i) Se a energia do elétron estiver no intervalo  $E < 0$ , as funções de onda que satisfazem a equação de Schrödinger serão quadrado integráveis, caracterizando assim estados ligados. Desta forma, o elétron terá energia bem definida e um tempo de vida infinito neste estado. Em um segundo cenário, sua energia pode estar compreendida em  $0 < E < V_1$ , assim, o elétron estará preso entre as duas barreiras de potencial. Entretanto, neste caso, o elétron possui uma probabilidade de tunelar estas barreiras, com curva de transmitância dada por uma ressonância, caracterizando assim, estados ressonantes. Ao contrário do primeiro caso, as funções de onda destes estados não são quadrado integráveis, portanto o elétron se mantém no estado por um tempo finito e eventualmente irá decair para o contínuo. Na terceira situação, o elétron pode ser deslocado para uma posição afastada do potencial ( $x \rightarrow \infty$ ). Agora, o elétron não sente mais a ação do potencial, podendo adquirir qualquer energia positiva, características estas de uma partícula livre com funções de onda que não são quadrado integráveis. Porém, von Neumann e Wigner mostraram que existe uma classe de potenciais, que torna as funções de onda do elétron quadrado integráveis mesmo para  $x \rightarrow \infty$  devido a interferência destrutiva entre funções de ondas parciais. Desta forma, o estado possui um nível de energia discreto em uma posição onde a função de onda deveria descrever uma partícula em uma banda contínua de energia, ou seja, um estado que está preso ao contínuo.

Tais estados, foram estudados novamente por Stillinger e Herrick em 1975 [31]. Desde então, o surgimento de BICs foi evidenciado em sistemas ópticos e fotônicos [29-31]. No contexto de estruturas formadas por átomos de carbono, as fitas de grafeno se mostraram apropriadas para a detecção de BICs [32]. Entretanto, do ponto de vista de transporte quântico, tais estados ligados são difíceis de serem medidos, uma vez que os elétrons nos BICs não decaem para o contínuo, eles se tornam invisíveis em experimentos de transporte. No entanto, BICs foram detectados experimentalmente em um sistema formado por guias

de onda lateralmente acoplados [29]. No entanto, propostas para novas configurações experimentais que visam sua detecção são de fundamental interesse.

## 1.3 Sumário desta Tese

Esta tese é apresentada como um compêndio de publicações, em que cada artigo foi publicado de maneira independente, e cada capítulo é dedicado a um trabalho. Cada capítulo está fundamentado na conclusão do anterior, criando assim, um conjunto homogêneo e consistente de conhecimento acerca do sistema estudado. Além disso, o capítulo será iniciado por um texto introdutório que irá conter uma descrição dos objetivos e resultados obtidos em cada artigo, seguido pela descrição das particularidades no modelo teórico de cada caso e discussões sobre os resultados que não são adequadas para um artigo, mas de fundamental interesse para o leitor. Os capítulos seguintes estão organizados da seguinte maneira:

- No capítulo 2 estudamos correlações na LDOS de um plano de grafeno hospedando um par de átomos adsorvidos no centro de uma célula hexagonal e distantes um do outro. Dois interessantes efeitos foram detectados: uma estrutura multiníveis na LDOS e padrões de batimentos na DOS induzida. Mostramos que ambos os fenômenos ocorrem próximos aos pontos de Dirac e são anisotrópicos.
- No capítulo 3 exploramos a emergência de BICs em um sistema formado por um par de átomos adsorvidos em lados opostos de um plano de grafeno e colineares com o centro da célula hexagonal. Verificamos que nesta configuração a LDOS exhibe aspectos característicos: uma dependência cúbica na energia ao invés da dependência linear do grafeno puro e a formação de BICs como consequência de uma interferência Fano destrutiva assistida por uma correlação de Coulomb nas impurezas. Para a geometria em que as impurezas estão colineares com um átomo de carbono, observamos ausência de BICs.
- No capítulo 4 foi estudado os efeitos na LDOS do acoplamento não-local de um par de átomos adsorvidos colineares a um átomo de carbono do grafeno. Por conta dos diferentes canais de tunelamento eletrônico, um fator de interferência Fano  $q_0$  emerge como um parâmetro de controle natural do sistema. As simulações nos revelam três regimes distintos para o arranjo: (i) para  $q_0 < q_{c1}$  (ponto crítico) uma dependência mista do pseudogap,  $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$ , leva o sistema a uma fase que apresenta BICs spin-degenerados; (ii) próximo à  $q_0 = q_{c1}$  quando  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$  o sistema é conduzido a uma transição de fase quântica em que a nova fase é caracterizada por BICs magnéticos, e (iii) no segundo valor crítico,  $q_0 > q_{c2}$ , a dependência cúbica do pseudogap com a energia recupera a degenerescência de spin e a fase com BICs não-magnéticos é restaurada.

- No capítulo 5 examinamos a afirmação de que o grafeno livre não demonstra qualquer propriedade ferróica, e mostramos que quando hospedando um par de impurezas ele pode ser conduzido a fases ferroelétrica e multiferróica por meio de um controle da inclinação dos cones de Dirac. A transição para a fase ferroelétrica ocorre gradativamente, enquanto que a fase multiferróica anômala surge abruptamente em uma transição de fase quântica.
- No capítulo 6 considerações finais acerca dos sistemas baseados no grafeno são apresentadas.

## 2 Efeitos de correlações entre átomos adsorvidos na LDOS do grafeno

Neste trabalho, estudamos a densidade local de estados de um plano de grafeno hospedando dois átomos adsorvidos no centro das células hexagonais. Cada átomo é adsorvido em uma célula localizada distante uma da outra, a figura 2.1 ilustra este arranjo.

Empregando o modelo de Anderson, predizemos a formação de uma estrutura multinível na LDOS do sistema e batimentos na DOS induzida pelas impurezas na vizinhança dos pontos de Dirac. Este último, emerge como resultado de correlações entre os átomos adsorvidos e mediadas pelos elétrons de condução. A fim de garantir a ausência de fenômenos relacionados ao spin advinda da blindagem antiferromagnética de Kondo, trabalhamos no regime  $T \gg T_K$ . Assim feito, podemos seguramente focar no regime onde apenas flutuações de carga se tornam relevantes. Tais flutuações resultam nos padrões de batimentos na DOS induzida e são percebidas por uma ponta de STM localizada sobre um sítio da subrede A ou B (veja figuras 2.1(b) e (c)). Devido à natureza discreta da rede do grafeno, quantificamos os comprimentos característicos empregando índices discretos da seguinte forma:  $m$  para as separações entre os átomos adsorvidos e  $p$  definindo a posição da ponta do STM. Por exemplo, se o segundo átomo foi adsorvido três células distantes do primeiro, então  $m = 3$  (veja figura 2.1). Para a ponta do STM, se ela estiver sobre o quarto átomo de carbono da subrede A ou B distante do primeiro átomo adsorvido e entre as duas impurezas, então  $p = 4$  (veja figura 2.1). Observamos uma estrutura multinível pronunciada e padrões de batimentos distintos somente sob a restrição  $m = 2p$  para  $p \gg 1$ . É válido notar que tal restrição foi determinada numericamente. Além disso, encontramos que os batimentos são altamente anisotrópicos, pois apresentam diferentes dependências ao longo das direções zigzag e armchair. Nossos resultados sugerem que, apesar das impurezas separadas por grandes distâncias a LDOS ainda é sensível as suas correlações, revelando assim, que o grafeno é um hospedeiro adequado para a observação de interações de longo alcance entre átomos adsorvidos.

### 2.1 Particularidades do modelo

Na descrição teórica deste modelo foi empregado o hamiltoniano de Anderson e as funções de Green tratadas no quadro da aproximação Hubbard I, conforme descrito no capítulo

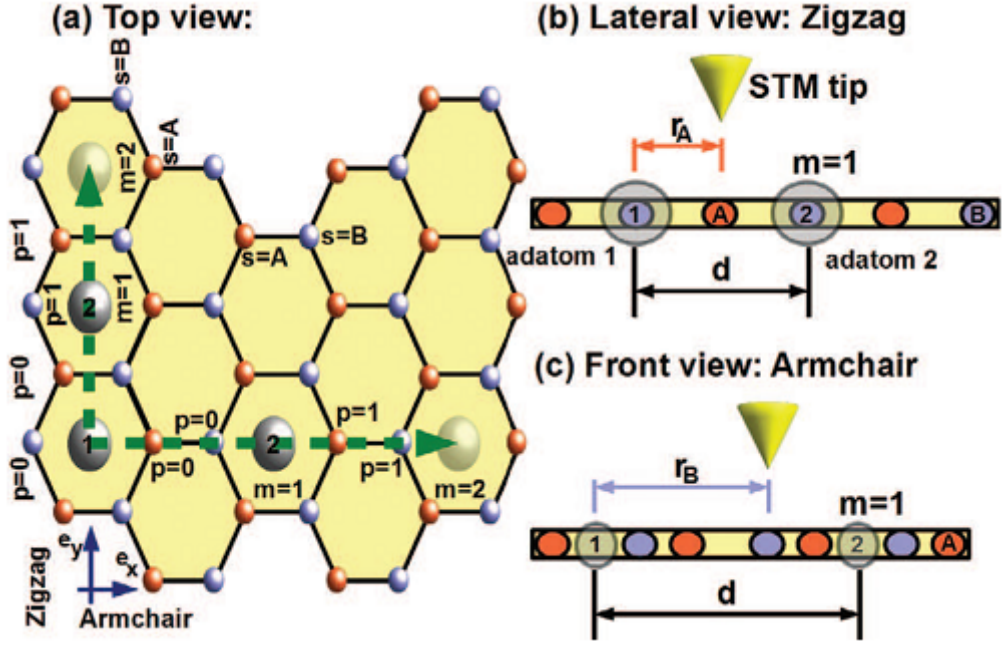


Figura 2.1: Dois átomos, rotulados por 1 e 2, são adsorvidos no centro de células hexagonais distantes na rede do grafeno. A separação entre as impurezas ao longo das direções zigzag e armchair é definida pela distância  $d$ . A LDOS do arranjo pode ser obtida por uma ponta de STM.

anterior. Como a ponta do STM está sobre um átomo de carbono da rede, a DOS por partícula para o grafeno será

$$\mathcal{D}_0 = \frac{\Omega_0}{2N\pi} \frac{|\varepsilon|}{(\hbar v_F)^2} = \frac{|\varepsilon|}{D^2}, \quad (2.1)$$

em que  $D$  denota a semi-largura de banda do grafeno. Para impurezas igualmente acopladas ao grafeno, a auto-energia dada pela expressão 1.46, pode ser escrita como

$$\Sigma_{11} = \Sigma_{22} = -2 \frac{v_0^2}{D^2} \left[ \frac{\varepsilon}{t^2} \left( D^2 + \varepsilon^2 \ln \left| \frac{D^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right| \right) + i\pi \frac{|\varepsilon|^3}{t^2} \theta(D - \varepsilon) \right], \quad (2.2)$$

para auto-energia direta e

$$\Sigma_{12(21)}(\mathbf{d}) = \left( e^{\mp i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}} + e^{\mp i\mathbf{K} \cdot -\mathbf{d}} \right) \frac{\pi}{i} \frac{v_0^2}{D^2} \frac{|\varepsilon|^3}{t^2} H_0^{(1)} \left( \frac{\varepsilon |\mathbf{d}|}{\hbar v_F} \right) \quad (2.3)$$

para a auto-energia cruzada. Na equação 2.3  $\mathbf{d} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$  define a separação entre as impurezas e  $H_0^{(1)}$  é a função de Hankel tipo um e ordem zero. É válido notar que as expressões obtidas são válidas na vizinhança dos pontos de Dirac, isto é, onde  $|\varepsilon| \ll D$ , e para impurezas distantes, portanto, sujeitas a restrição  $\frac{\varepsilon |\mathbf{d}|}{\hbar v_F} \gg 1$  [15].

Por motivos de simplicidade, neste modelo tomamos o limite  $\mathcal{U} \rightarrow \infty$ , com isso, as

funções de Green das impurezas se simplificam a

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{1 - \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \tilde{\Sigma}(\mathbf{d})_{j\bar{j}}} \quad (2.4)$$

e

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \left(1 - \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle\right) \frac{\Sigma_{j\bar{j}}(\mathbf{d}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma_{jj}(\mathbf{d})}. \quad (2.5)$$

Assim, o termo diagonal ( $j = l$ ) da LDOS em um sítio  $\mathbf{r}_s$  do grafeno (o sub-índice  $s = A, B$  denota o tipo de subrede do sistema) pode ser escrito como

$$\Delta\text{LDOS}_{jj\sigma}(\mathbf{r}_s) = a(\mathbf{d}_j) \frac{\left|\frac{A_j}{B_j}\right|^2 - 1 + 2\xi_j \text{Re}\left(\frac{A_j}{B_j}\right)}{\xi_j^2 + 1}, \quad (2.6)$$

que está em acordo com a expressão padrão de Fano da referência [35], em que  $\mathbf{d}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s$  com  $\mathbf{r}_s \neq \mathbf{R}_j$ ,  $a(\mathbf{d}_j) = \left(1 - \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle\right) \frac{\pi v_0^2 D_0^2}{\Delta_{jj}} |B_j|^2$ ,  $\xi_j = \frac{\varepsilon - (\varepsilon_{jd} + \text{Re}\tilde{\Sigma}_{jj}^{\bar{\sigma}})}{\Delta_{jj}}$  e  $\Delta_{jj} = -\text{Im}\tilde{\Sigma}_{jj}^{\bar{\sigma}}$ . A equação 2.6 é o principal resultado analítico deste trabalho, ela nos revela que a LDOS do arranjo esquematizado na figura 2.1 é governada pela interferência entre ondas eletrônicas espalhadas e moldadas de acordo com perfis Fano.

Em nossos cálculos adotamos:  $t_{d1}/t_c = 0$ ,  $v_0 = t = 0.1D$ ,  $\varepsilon_{1d} = \varepsilon_{2d} = -0.09D$ , com  $D = 7eV$  [8,9]. Esse conjunto de valores correspondem à  $v_F \sim \frac{c}{1200}$ . A velocidade de Fermi, definida pela relação  $v_F = \frac{3at}{2\hbar}$ , é um importante parâmetro neste modelo e desempenha um papel crucial nas propriedades do sistema. Em um plano individual de grafeno no vácuo essa velocidade é da ordem de  $c/300$ , em que  $c$  denota a velocidade da luz. Contudo, diferentes técnicas tem proposto o controle experimental de  $v_F$ : i) alteração da constante dielétrica do substrato em que o grafeno é depositado [38]; ii) modificação da concentração dos portadores de carga no grafeno suspenso [39]; e iii) através de onda eletromagnética linearmente polarizada [40].

O conjunto de equações que obtivemos nos permite analisar o efeito de um par de impurezas correlacionadas na LDOS do grafeno. Para as coordenadas das impurezas no plano, adotamos  $\mathbf{R}_1 = 0$  e  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{d}$  para o ajuste do deslocamento do segundo átomo adsorvido em relação ao primeiro, com  $\mathbf{d} = \sqrt{3}mae_y$  e  $\mathbf{d} = 3mae_x$ , respectivamente para as direções zigzag e armchair, em que  $m = 1, 2, 3, \dots$  é um número inteiro. Para o deslocamento da ponta do STM, encontramos  $\mathbf{r}_A = (1 + 3p)ae_x$  para sítios na subrede A e  $\mathbf{r}_B = (2 + 3p)ae_x$  para aqueles da subrede B ao longo da direção armchair, e para a direção zigzag temos  $\mathbf{r}_A = \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + 2p)ae_y$  e  $\mathbf{r}_B = \frac{\sqrt{3}}{2}(2p)ae_y$ , respectivamente para as subredes A e B. O índice  $p = 0, 1, 2, \dots$  é um número inteiro. Em nossas simulações, adotamos o valor  $p = 35$ , tal escolha resulta em  $|\mathbf{d}| \sim 294\text{\AA}$ ,  $|\mathbf{r}_A| \sim 148\text{\AA}$ ,  $|\mathbf{r}_B| \sim 150\text{\AA}$

e  $|\mathbf{d}| \sim 167\text{\AA}$ ,  $|\mathbf{r}_A| \sim 60\text{\AA}$ ,  $|\mathbf{r}_B| \sim 59.5\text{\AA}$ , respectivamente para as direções armchair e zigzag.

## 2.2 Discussão e conclusão

Com este modelo, no limite de grandes separações entre as impurezas ( $m = 2p$  com  $p \gg 1$ ), observamos que ondas eletrônicas espalhadas pelos átomos adsorvidos se superpõem, resultando em perfis Fano para a  $\Delta\text{LDOS}_{jj\sigma}(\mathbf{r}_s)$ . Na direção armchair, a natureza amortecida das oscilações de Friedel prevalecem na LDOS, resultando, assim, em padrões de batimentos. Para a direção zigzag, apesar de um padrão oscilatório amortecido ser claramente observado, batimentos estão ausentes. Tal característica sugere que a formação de batimentos na DOS induzida do grafeno é anisotrópica. É válido ressaltar que a correlação de longo alcance entre as impurezas aqui observada, apenas se torna viável devido uma renormalização anômala do nível das impurezas quando adsorvidas ao centro da célula hexagonal do grafeno. As oscilações advindas dos parâmetros de Fano e Friedel são ampliadas pelo alargamento anômalo. Tal propriedade emerge na auto-energia da equação 2.2. Também como resultado dessa ação recíproca entre efeitos, emerge uma estrutura multiníveis na LDOS em ambas as direções zigzag e armchair. É importante notar que o perfil da condutância diferencial obtido experimentalmente para o grafeno epitaxial com defeitos atômicos apresenta traços da estrutura multiníveis aqui obtida teoricamente (veja os painéis de (j) a (m) na figura 3 da referência [41]). Em tal sistema, um espalhamento entre os cones de Dirac é reconhecido como mecanismo responsável por tal característica. Adicionalmente, uma estrutura multiníveis também pode ser reconhecida no perfil da condutância para o grafeno com um par de átomos de hidrogênio adsorvidos (veja os painéis (E) e (F) na figura 3 da referência [42]).

Em síntese, neste trabalho propomos um arranjo experimental que consiste em um par de átomos adsorvidos distantes em um plano de grafeno. Neste sistema, correlações de longo alcance entre as impurezas podem ser detectadas devido uma renormalização anômala de seus níveis, na qual pode ser detectada a correlação de longo alcance entre impurezas distantes. Também foi previsto que uma ação recíproca entre os parâmetros de Fano e Friedel próximos aos pontos de Dirac resultam em padrões de batimentos anisotrópicos e uma estrutura multiníveis na LDOS. Ambos efeitos podem ser detectados por medidas de STM.

## 2.3 Artigo publicado

O seguinte trabalho em anexo foi publicado em novembro de 2014 na Europhysics Letters (EPL, 108 (2014) 47006).



# Effect of Inter-Adatoms Correlations on the Local Density of States of Graphene

A. C. Seridonio<sup>1,2</sup>, K. Kristinsson<sup>3</sup>, M. de Souza<sup>1</sup>, F. M. Souza<sup>4</sup>, L. H. Guessi<sup>1</sup>, R. S. Machado<sup>2</sup>, and I. A. Shelykh<sup>3,5</sup>

<sup>1</sup>*IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil*

<sup>3</sup>*Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University 637371, Singapore*

<sup>4</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil*

<sup>5</sup>*Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland*

We discuss theoretically the local density of states (LDOS) of a graphene sheet hosting two distant adatoms located at the center of the hexagonal cells. By putting laterally a Scanning Tunneling Microscope (STM) tip over a carbon atom, two remarkable novel effects can be detected: i) a multilevel structure in the LDOS and ii) beating patterns in the induced LDOS. We show that both phenomena occur nearby the Dirac points and are highly anisotropic. Furthermore, we propose conductance experiments employing STM as a probe for the observation of such exotic manifestations in the LDOS of graphene induced by inter-adatoms correlations.

PACS numbers: 72.80.Vp, 07.79.Cz, 72.10.Fk

*Introduction.* - A graphene is a genuine two-dimensional (2D) monolayer system formed by carbon atoms packed into a hexagonal honeycomb lattice [1–3]. A remarkable feature of such a system is the existence of Dirac cones at the corners of the Brillouin zone in its band structure, similar to those appearing in the relativistic dispersion of a massless particle. Consequently, graphene based systems provide appropriate conditions for emulation of relativistic phenomena in the domain of condensed matter physics. Interestingly enough, the appearance of quasi-relativistic massless Dirac fermions have been reported also in bulk molecular conductors [4] and topological insulators [5]. Recent experimental and theoretical works demonstrated the possibility of effective controllable adsorption of single magnetic impurities, the so-called adatoms, by an individual graphene sheet [6–8]. To explore the physical properties of such adatoms as well as their effects on the properties of the host, Scanning Tunneling Microscope (STM) technique has been recognized as the most efficient experimental tool [9]. An STM setup consists of a metallic tip capable of detecting the local density of states (LDOS) via differential conductance measurements.

Notably, the tip perceives a fascinating phenomenon involving electronic scattering by impurities, known as Friedel oscillations, which appears in the conductance signal as a damped oscillatory pattern when the tip position is varied [10, 11]. The properties of magnetic adatoms in graphene have been addressed theoretically within the framework of the single-impurity Anderson Hamiltonian [12] for two contrasting thermal limits ( $T_K$  refers to the Kondo temperature): i)  $T \gg T_K$ , where the mean-field Hartree-Fock approach is applicable [13, 14], and ii)  $T \ll T_K$ , a regime governed by the formation of the Kondo cloud for which the role of strong correlation effects becomes crucial [15–17]. For the latter, by adding an extra adatom to the host, an interesting effect emerges: the effective exchange coupling of localized spins exhibits the swap of its sign as the inter-adatoms separation is changed. This is because the exchange be-

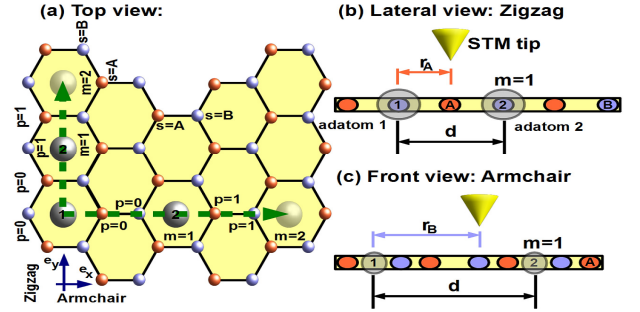


Figure 1. (Color online) (a) Two adatoms labeled by 1 and 2 are placed far apart at the center of the hexagonal cells for a given inter-adatoms distance  $d$  along the zigzag and armchair directions. The shaded adatoms represent a larger separation between the adatoms 1 and 2. In panels (b) and (c), the graphene LDOS at  $r_s$  ( $s = A, B$ ) can be probed by an STM tip in the zigzag and armchair directions.

tween the localized spins is mediated by conducting electrons undergoing Friedel oscillations. Such mechanism forms the basis of the RKKY interaction, which in the case of graphene becomes strongly anisotropic [18–21].

In this Letter, employing the two-impurity Anderson Hamiltonian, we predict the formation of a multilevel structure in the local density of states (LDOS) of graphene and beats in the induced LDOS in the vicinity of the Dirac points as the aftermath of the inter-adatoms correlations mediated by conducting electrons. To ensure the full absence of spin related phenomena provided by Kondo antiferromagnetic screening, we consider a non-magnetic host and work in the regime  $T \gg T_K$ . In doing so, we can safely focus on the regime where only charge fluctuations for the two adatoms placed far apart on the graphene sheet are relevant, cf. Fig. 1(a). Such fluctuations can be probed with an STM tip placed over a site of the sublattice  $A$  or  $B$  (see Figs. 1(b) and (c)) and result in the beating patterns in the induced LDOS to be discussed below. Given the discrete nature of the graphene

lattice we can measure the characteristic lengths by employing discrete indices, as follows:  $m$  for inter-adatoms separations and  $p$  designating the STM tip position (see Fig. 1(a)). We have found that to obtain the pronounced multilevel structure and distinct beating patterns, the constraint  $m = 2p$  for  $p \gg 1$  should be fulfilled [22]. Additionally, we have found that the beats are highly anisotropic, having different dependence along the zigzag and armchair directions. Our results point out that the LDOS is still sensitive to impurities separated by large distances, thus revealing that graphene is a suitable host for the observation of long-range interactions between adatoms.

*The model.* - To give a theoretical description of a such setup, the model based on the two-impurity Anderson Hamiltonian treated in frameworks of Hubbard I approximation is developed. The Hamiltonian of the system reads:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{2D} = & -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}] + \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\ & + \sum_j \mathcal{U} n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \left[ \sum_{j=1}^2 \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} (\phi^*(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \right. \\ & \left. + \phi(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger) d_{j\sigma} + \text{H.c.} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

where  $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i}$ ,  $\delta_1 = a\mathbf{e}_x$  and  $\delta_{2,3} = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x \pm \sqrt{3}\mathbf{e}_y)$  are the nearest neighbor vectors for adatoms placed at the center of the hexagonal cells and  $a \sim 1.4 \text{ \AA}$  is the side length. The surface electrons forming the host are described by the operators  $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $a_{\mathbf{k}\sigma}$ ) and  $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $b_{\mathbf{k}\sigma}$ ) for the creation (annihilation) of an electron in a quantum state labeled by the wave number  $\mathbf{k}$  and spin  $\sigma$  respectively in the sublattices  $A$  and  $B$ . For the adatoms,  $d_{j\sigma}^\dagger$  ( $d_{j\sigma}$ ) creates (annihilates) an electron with spin  $\sigma$  in the state  $\mathcal{E}_{jd\sigma}$ , with the index  $j = 1, 2$ . The third term in Eq.(1) accounts for the on-site Coulomb interaction  $\mathcal{U}$ , with  $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ . Finally, the last term mixes the host continuum of states of the graphene and the discrete levels  $\mathcal{E}_{jd\sigma}$ . This hybridization occurs at the impurity sites via the coupling  $\frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$ , with  $\mathcal{N}$  being the total number of states, connected to the density of states (DOS) per particle for graphene  $\mathcal{D}_0 = \frac{\Omega_0}{2\mathcal{N}\pi} \frac{|\mathcal{E}|}{(\hbar v_F)^2} = \frac{|\mathcal{E}|}{D^2}$ , where  $\Omega_0$  is the unit cell area,  $v_F$  is the Fermi velocity and  $D$  denotes the band-edge [13, 14].

To determine the density of states (DOS) of the adatoms at the sites  $\mathbf{R}_j$  in the host, we should calculate the Green's functions  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{l\sigma}}$  ( $j, l = 1, 2$ ),  $\text{DOS}_{jj}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}})$ . To this end, the Hubbard I approximation can be used [23, 24]. This approach provides reliable results away from the Kondo regime. We start employing the equation-of-motion (EOM) method to a single particle retarded Green's function of an impurity in time domain

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(t), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (2)$$

where  $\theta(t)$  is the Heaviside function,  $\varrho_{2D}$  is the density matrix of the system described by the Hamiltonian [Eq. (1)] and  $[\cdots, \cdots]_+$  is the anticommutator between operators taken in the Heisenberg picture. Performing elementary algebra one obtains in the energy domain:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}} = & \delta_{lj} + \sum_{\bar{l}} \Sigma_{\bar{l}l} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{l}\sigma} d_{j\sigma}} \\ & + \mathcal{U} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E} + i0^+$  and the self-energy given by  $\Sigma_{\bar{l}l(\bar{U})}(\mathbf{d}) = \frac{2\mathcal{V}_l \mathcal{V}_{\bar{l}}}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{\mp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}} \frac{\mathcal{E}^+ + |\phi(\mathbf{k})|^2 - t \text{Re}[\phi(\mathbf{k})^3]}{\mathcal{E}^+ - t^2 |\phi(\mathbf{k})|^2}$ , with  $\mathbf{d} = \mathbf{R}_{\bar{l}} - \mathbf{R}_l$ .

In the equation above,  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}$  denotes a two particle Green's function composed by four fermionic operators, obtained by Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr}\{\varrho_{2D}[d_{l\sigma}(t) n_{d_{l\bar{\sigma}}}(t), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (4)$$

where  $\bar{\sigma} = -\sigma$  and  $n_{d_{l\bar{\sigma}}} = d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}$ . In order to close the system of the dynamic equations, we obtain the EOM for the Green's function given by Eq.(4), which reads:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} = & \delta_{lj} \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \\ \times \sum_{\mathbf{k}s} [-\phi_s |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} & + \phi_s^* |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) (\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\sigma}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \\ & + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}})], \end{aligned} \quad (5)$$

where the index  $s = A, B$  marks a sublattice,  $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$  and  $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$ ,  $\phi_A |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \phi^*(\mathbf{k})$  and  $\phi_B |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \phi(\mathbf{k})$ , expressed in terms of new Green's functions of the same order of  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}$  and the occupation number

$$\langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{+D} n_F(\mathcal{E}) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}} d_{l\bar{\sigma}}}) d\mathcal{E}, \quad (6)$$

where  $n_F(\mathcal{E})$  is the Fermi-Dirac distribution. By employing the Hubbard I approximation, we decouple the Green's functions in the right-hand side of Eq.(5), as follows:  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger \langle d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}}$  and  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} \langle d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}}$ , where we have used  $\sum_{\mathbf{k}s} \phi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \sum_{\mathbf{k}s} \phi^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$ . As a result, we find

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} = & \delta_{lj} \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle \\ & + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}s} \phi_s^* |_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\sigma}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}. \end{aligned} \quad (7)$$

To complete the calculation, we need to determine  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\sigma}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}}$ . Once again, employing the EOM ap-

proach for  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$ , we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^+ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} &= -t\phi_{\bar{s}}|\mathbf{R}_l=\mathbf{0}(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}^*|\mathbf{R}_l(\mathbf{q})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\bar{j}} \frac{\mathcal{V}_{\bar{j}}}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}|\mathbf{R}_{\bar{j}}(\mathbf{k})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} \\ &- \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}|\mathbf{R}_l(\mathbf{q})\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}}c_{s\mathbf{k}\sigma},d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (8)$$

where  $\bar{s} = A, B$  respectively for  $s = B, A$  as labels to correlate simultaneously distinct sublattices, while  $\bar{s} = A, B$  runs arbitrarily. For the sake of simplicity, we take the limit  $\mathcal{U} \rightarrow \infty$  and continue with the Hubbard I scheme by making  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{j\sigma}}$ ,  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}}c_{s\mathbf{k}\sigma},d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{j\sigma}}$  and  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}n_{d_{l\bar{\sigma}}},d_{j\sigma}} \simeq \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}$  in Eq.(8), which in combination with Eqs. (3) and (7) results in

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{1 - \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma}}, \quad (9)$$

where

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} = \Sigma_{jj} + \lambda_{j\bar{j}} \frac{\Sigma_{j\bar{j}}(\mathbf{d})\Sigma_{\bar{j}j}(\mathbf{d})}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \Sigma_{j\bar{j}}^{\sigma}} \quad (10)$$

is the total self-energy,  $\lambda_{j\bar{j}}^{\sigma} = (1 - \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle)(1 - \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle)$ , with  $\bar{j} = 1, 2$  respectively for  $j = 2, 1$  as indexes to correlate distinct adatoms and

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = (1 - \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle) \frac{\Sigma_{j\bar{j}}(\mathbf{d})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \Sigma_{j\bar{j}}^{\sigma}} \quad (11)$$

accounting for the crossed Green's function.

In the vicinity of the Dirac points  $\mathbf{K}_{\pm} = 2\pi/3a(1, \pm 1/\sqrt{3})$  we obtain  $t|\phi(\mathbf{k})| = \hbar v_F k$  and for adatoms equally coupled to the graphene host ( $\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}$ ), we determine the following self-energies [14],

$$\begin{aligned} \Sigma_{11} = \Sigma_{22} &= -2 \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \left[ \frac{\mathcal{E}}{t^2} (D^2 + \mathcal{E}^2 \ln \left| \frac{D^2 - \mathcal{E}^2}{\mathcal{E}^2} \right|) \right. \\ &\left. + i\pi \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} \theta(D - \mathcal{E}) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

and

$$\Sigma_{12(21)}(\mathbf{d}) = (e^{\mp i\mathbf{K}_+ \cdot \mathbf{d}} + e^{\mp i\mathbf{K}_- \cdot \mathbf{d}}) \frac{\pi}{i} \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} H_0^{(1)} \left( \frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F} \right), \quad (13)$$

where  $H_0^{(1)}$  stands for the *zeroth-order* Hankel function of the first kind. The expression is valid in the range of

small energies where  $|\mathcal{E}| \ll D$  and for distant adatoms characterized by the ratio  $|\frac{\mathcal{E}|\mathbf{d}|}{\hbar v_F}| \gg 1$  [10]. To obtain the host LDOS probed by the STM tip of Fig. 1 we introduce the retarded Green's function in time coordinate, which reads

$$\mathcal{G}_{\sigma}(\mathbf{r}_s, t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \text{Tr} \{ \rho_{2D} [\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}_s, t), \tilde{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}_s, 0)]_+ \} \quad (14)$$

with

$$\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}_s) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s} c_{s\mathbf{k}\sigma} \quad (15)$$

as the field operator accounting for the quantum state of the graphene site placed right beneath the tip, with  $s = A, B$  designating the sublattices of the system, thus resulting in  $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$  and  $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$ . Therefore, the LDOS at a site  $\mathbf{r}_s$  of the host can be obtained as

$$\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+, \mathbf{r}_s)], \quad (16)$$

where  $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+, \mathbf{r}_s)$  is the time Fourier transform of  $\mathcal{G}_{\sigma}(t, \mathbf{r}_s)$ . Then by applying the equation of motion (EOM) on Eq. (14), one can show that  $\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = \mathcal{D}_0 + \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s) = \mathcal{D}_0 + \sum_{jl} \Delta\text{LDOS}_{jl}(\mathbf{r}_s)$ , with

$$\begin{aligned} \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)_{jl} &= -(\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0^2) \text{Im} \{ (q_{jr} - i\mathcal{F}_{jr}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} \\ &\times (q_{rl} - i\mathcal{F}_{rl}) \} \end{aligned} \quad (17)$$

describing the renormalization of the LDOS by the adatoms. It depends on the graphene site  $\mathbf{r}_s$  as outlined in Figs. 1(b) and (c), where  $s = A, B$  denotes the type of sublattices of the system,  $q_{jr} = \frac{1}{\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0} \text{Re}\Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$  describes the Fano parameter of interference [25] and  $\mathcal{F}_{jr} = -\frac{1}{\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0} \text{Im}\Sigma_{jr}(\mathbf{d}_j)$  gives rise to the Friedel oscillations in the graphene sheet, where  $\mathbf{d}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_s$  and  $\mathbf{r}_s \neq \mathbf{R}_j$ . The LDOS( $\mathbf{r}_s$ ) is spin-independent since graphene is not ferromagnetic. As a result of substituting Eqs. (9) and (10) into Eq. (17), we show that the diagonal term  $l = j$  leads to

$$\Delta\text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s) = a(\mathbf{d}_j) \frac{|\frac{q_{jr}}{\mathcal{F}_{jr}}|^2 - 1 + 2\xi_j \text{Re}(\frac{q_{jr}}{\mathcal{F}_{jr}})}{\xi_j^2 + 1} \quad (18)$$

as the contribution arising from the  $j$ th adatom obeying the Fano-like expression of Ref. [26], in which  $a(\mathbf{d}_j) = (1 - \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle) \frac{\pi\mathcal{V}^2\mathcal{D}_0^2}{\Delta_{jj}} |\mathcal{F}_{jr}|^2$ ,  $\xi_j = \frac{\mathcal{E} - (\mathcal{E}_{jd\sigma} + \text{Re}\Sigma_{jj}^{\sigma})}{\Delta_{jj}}$  and  $\Delta_{jj} = -\text{Im}\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma}$ . It is worth mentioning that the couple of Eqs. (17) and (18) constitutes the main analytical findings of this work: *for two adatoms far apart, the LDOS signal captured by the STM probe is mainly ruled by the interference between two scattered waves shaped by Fano-like forms following Eq. (18).*

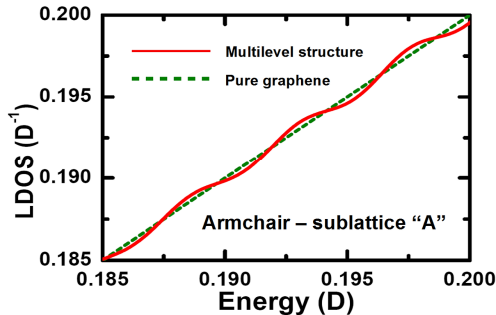


Figure 2. (Color online) LDOS( $\mathbf{r}_A$ ) as a function of energy for the armchair direction: a multilevel structure emerges.

*Results and Discussion.*— The system of the dynamical equations we have obtained allows us to investigate the effect of a pair of correlated impurities on the LDOS of graphene host. Our approach is valid for  $T \gg T_K$  and within a range of temperatures where we can safely define the Heaviside step function in Eq. (6) for the Fermi-Dirac distribution  $n_F(\mathcal{E})$ . This assumption was previously considered in Ref. [27]. The relevant parameter of the model which strongly affects the beating pattern is the Fermi velocity in the Dirac point,  $v_F = \frac{3}{2} \frac{at}{\hbar}$  [2, 3]. For an individual graphene sheet in vacuum it is equal approximately to  $c/300$ , where  $c$  denotes the speed of light. Note, however, that recently it was proposed that the tuning of the Fermi velocity can be achieved experimentally by changing the dielectric constant in the substrate of the graphene sheet [28]. In our calculations we have adopted  $\mathcal{V} = t = 0.1D$  (it corresponds to  $v_F \sim \frac{c}{1200}$ ) and  $\mathcal{E}_{1d\sigma} = \mathcal{E}_{2d\sigma} = -0.09D$ , with  $D = 7\text{eV}$  as the graphene band-edge [13, 14],  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$  and  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{d}$  to set the displacement of the second adatom with respect to the first by following  $\mathbf{d} = \sqrt{3}ma\mathbf{e}_y$  and  $\mathbf{d} = 3ma\mathbf{e}_x$ , respectively for the zigzag and armchair directions, with  $m = 1, 2, 3, \dots$  as an integer number. In the case of the displacement of the STM tip along the armchair direction, we have found  $\mathbf{r}_A = (1 + 3p)a\mathbf{e}_x$  for sites in the sublattice  $A$  and  $\mathbf{r}_B = (2 + 3p)a\mathbf{e}_x$  for those in the sublattice  $B$ . Similar analysis for the zigzag direction leads to  $\mathbf{r}_A = \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + 2p)a\mathbf{e}_y$  and  $\mathbf{r}_B = \frac{\sqrt{3}}{2}(2p)a\mathbf{e}_y$ , respectively for sublattices  $A$  and  $B$ . In both directions, we have the index  $p = 0, 1, 2, \dots$ . We have found that by imposing the constraint  $m = 2p$  for  $p \gg 1$ , the presence of two extremely distant adatoms still affects the graphene LDOS giving rise to an anisotropic multilevel structure and beating patterns. In our analysis, we have used the value  $p = 35$ . Such a choice leads to  $|\mathbf{d}| \sim 294 \text{ \AA}$ ,  $|\mathbf{r}_A| \sim 148 \text{ \AA}$ ,  $|\mathbf{r}_B| \sim 150 \text{ \AA}$  and  $|\mathbf{d}| \sim 167 \text{ \AA}$ ,  $|\mathbf{r}_A| \sim 60 \text{ \AA}$ ,  $|\mathbf{r}_B| \sim 59.5 \text{ \AA}$ , respectively for the armchair and zigzag directions.

In Fig. 2, we show the behavior of the LDOS( $\mathbf{r}_A$ ) =  $\mathcal{D}_0 + \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$  for the armchair direction as a function of energy  $\mathcal{E}$ . Above and below (not shown)  $\mathbf{K}_{\pm}$  (Fermi level), the total LDOS presents a resolved multilevel structure, cf. Fig. 2. The LDOS for pure graphene

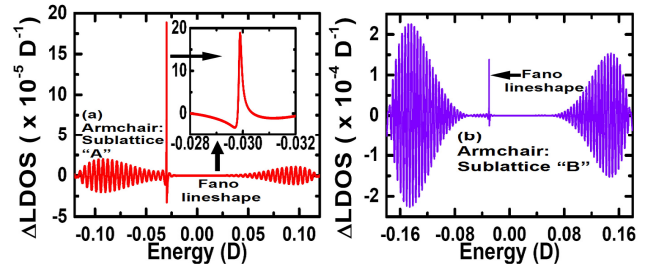


Figure 3. (Color online) Beating pattern in the LDOS corresponding to the armchair placement of the impurities for sublattices  $A$  (panel (a)) and  $B$  (panel (b)). Note the presence of a sharp Fano lineshape corresponding to the presence of the localized states (inset of the panel (a)).

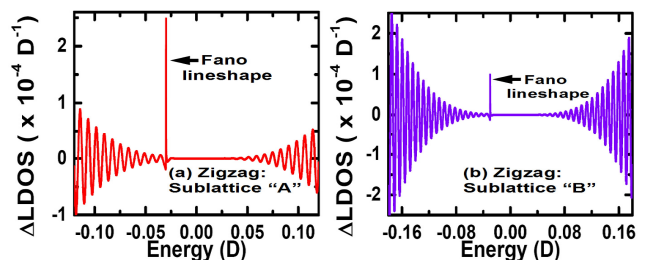


Figure 4. (Color online) (a)  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$  as a function of energy for the zigzag placement of the impurities for sublattices  $A$  (panel (a)) and  $B$  (panel (b)). Note that although the multilevel structure is clearly seen the beats are absent.

is represented by the dotted-green line. The corresponding profile for sublattice  $B$  as well as those in the zigzag direction are very similar to Fig. 2 and are not presented here. Interestingly enough, the noise within the experimental data of the differential conductance reported for the epitaxial graphene embedding atomic defects is reminiscent of the multilevel structure obtained theoretically in the frame of this work (see panels (j) to (m) of Fig. 3 in Ref. [29]). Particularly for this system, the intervalley scattering is recognized by the authors as the underlying mechanism for this feature. In which concerns the setup of Fig. 1, the multilevel behavior lies on the Fano interference assisted by a couple of adatoms as the expression for LDOS( $\mathbf{r}_s$ ) and Eq. (18) ensures.

Thus by subtracting the background  $\mathcal{D}_0$  from LDOS( $\mathbf{r}_A$ ), a beating pattern composed by a pair of wave packets is revealed in  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_A)$  as shown in Fig. 3(a) for the armchair direction. For sublattice  $B$ , the beating pattern of  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_B)$  exhibits even more pronounced amplitude as shown in Fig. 3(b). Despite of the moderate amplitude within  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$  revealed by the simulations, we stress that the differential conductance  $\Delta G \sim 2 \frac{e^2}{h} \Gamma_{\text{tip}} \Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$  [14] is indeed the quantity measured by the STM probe, where  $\Gamma_{\text{tip}}$  is the graphene-tip coupling. By moving vertically the tip towards the graphene sheet, such a coupling increases and leads to the enhancement of the signal, thus allowing its exper-

imental detection. Additionally, we point out that the unpronounced magnitude of the LDOS reported here attests the signature of a long-range perturbation induced by defects as that previously observed in a similar system composed by graphite and adsorbed molecules [30].

In both sublattices of the system considered in Fig. 1, the localized states  $\mathcal{E}_{1d\sigma} = \mathcal{E}_{2d\sigma} = -0.09D$  of the adatoms are characterized by Fano lineshapes (see inset of Fig. 3(a)). Remarkably, the position of localized levels becomes renormalized and are given by  $\tilde{\mathcal{E}}_{1d\sigma} = \tilde{\mathcal{E}}_{2d\sigma} = -0.03D$  (inset of Fig. 3(a)), due to the anomalous shifting  $\frac{\mathcal{E}^3}{t^2}$  within  $\Sigma_{11(22)}(\mathbf{d})$  [14]. As for the zigzag direction, although the multilevel structure is clearly observed, beating patterns are absent in  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$ , see Figs. 4(a) and (b). Such observations suggest that the formation of beats in the  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$  of graphene is highly anisotropic. These phenomena arise from the interplay between the anomalous broadening  $\frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2}$  of  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$  and the oscillations within  $q_{jr}$  and  $\mathcal{F}_{jr}$ , provided by Fano and Friedel effects respectively, which are enhanced by such a broadening.

Moreover, in the domain of large inter-adatoms separations as considered here ( $m = 2p$  and  $p \gg 1$ ), the damping nature of the Friedel oscillations prevails in the LDOS

and the direct terms  $\Delta\text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s)$  overcome the crossed  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)_{jl}$  when  $j \neq l$  within Eq. (17), thus resulting in patterns for  $\Delta\text{LDOS}(\mathbf{r}_s)$  dictated by the superpositions of waves shaped by the Fano-like expression of Eq. (18). Thereby, depending on the direction in graphene, such waves can yield beating patterns and a multilevel structure as the aftermath of the interference between  $\Delta\text{LDOS}_{11}(\mathbf{r}_s)$  and  $\Delta\text{LDOS}_{22}(\mathbf{r}_s)$ , since  $\Delta\text{LDOS}_{jj}(\mathbf{r}_s)$  encloses information on the electronic wave of the host scattered by the  $j$ th adatom.

*Conclusions.*- In summary, we have proposed an experimentally friendly setup based on monolayer graphene in which the long-range correlations between distantly placed adatoms can be detected. We predict that the interplay between Fano and Friedel terms nearby the Dirac points leads to a multilevel structure and anisotropic beating patterns in the LDOS, which can be detected by STM measurements.

*Acknowledgments.*- This work was supported by the agencies CNPq, CAPES, PROPG-PROPe/UNESP, FAPEMIG, FP7 IRSES projects SPINMET and QO-CaN. A. C. Seridonio thanks the University of Iceland and the Nanyang Technological University at Singapore for hospitality.

- 
- [1] K. S. Novoselov, Rev. Mod. Phys. **83**, 837 (2011).  
[2] N. M. R. Peres, Rev. Mod. Phys. **82**, 2673 (2010).  
[3] A. H. Castro Neto *et al.*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).  
[4] S. Katayama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2006).  
[5] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).  
[6] T. Eelbo *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 205443 (2013).  
[7] T. Eelbo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 136804 (2013).  
[8] X. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 235411 (2011).  
[9] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 053001 (2009).  
[10] A. Bácsi, and A. Virosztek, Phys. Rev. B **82**, 193405 (2010).  
[11] C. Bena, Phys. Rev. B **79**, 125427 (2009).  
[12] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).  
[13] B. Uchoa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 026805 (2008).  
[14] B. Uchoa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 206804 (2009).  
[15] Z. G. Zhu, and J. Berakdar, Phys. Rev. B **84**, 165105 (2011).  
[16] B. Uchoa, T. G. Rappoport, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **106**, 016801 (2011).  
[17] L. Lin *et al.*, New J. Phys. **15**, 053018 (2013).  
[18] M. Sherafati, and S. Satpathy, Phys. Rev. B **83**, 165425 (2011).  
[19] F. Parhizgar *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 125402 (2013).  
[20] P. D. Gorman *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 085405 (2013).  
[21] E. Kogan, Phys. Rev. B **84**, 115119 (2013).  
[22] The constraint  $m = 2p$  for  $p \gg 1$  was determined numerically.  
[23] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A, **281**, 401 (1964).  
[24] H. Haug, and A. P. Jauho, Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors, Springer series in Solid-State Sciences 123 (Springer, New York, 1996).  
[25] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, Rev. Mod. Phys. **82**, 2257 (2010).  
[26] C.-Y. Lin, A. H. Castro Neto, and B. A. Jones, Phys. Rev. Lett. **97**, 156102 (2006).  
[27] A. C. Seridonio *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 195122 (2013).  
[28] C. Hwang *et al.*, Sci. Rep. **2**, 590 (2012); D. A. Siegel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 146802 (2013).  
[29] G. M. Rutter *et al.* Science **317**, 219 (2007).  
[30] H. A. Mizes and J. S. Foster, Science **244**, 599 (1989).

# 3 Estados ligados no contínuo de átomos fantasmas no grafeno

Neste trabalho, estudamos os mecanismos para a formação de estados ligados no contínuo (BICs) em uma monocamada de grafeno hospedando dois átomos adsorvidos em diferentes lados do plano. Duas geometrias são analisadas. No primeiro caso, as impurezas estão colineares ao centro de uma célula hexagonal, situação em que ela acopla simetricamente aos seis átomos da rede. Mostramos que tal situação pode ser analisada pela introdução de um sítio fictício localizado no centro do hexágono que emula a hibridização com os seis átomos de carbono da célula. Chamamos este sítio de átomo fantasma. No segundo caso, as impurezas são adsorvidas colineares a um átomo de carbono da rede e estão acopladas localmente a ele. A figura 3.1 ilustra o sistema descrito.

Empregando o modelo teórico desenvolvido no capítulo 1 a este arranjo, verificamos que na primeira configuração a LDOS nas proximidades dos pontos de Dirac apresenta duas interessantes características: i) uma dependência cúbica na energia quando a medida é realizada sobre um átomo fantasma da rede (tal propriedade foi reportada originalmente, para o caso de uma impureza, na referência [10]); e ii) a formação de BICs como resultado de uma interferência Fano destrutiva e auxiliada por correlações de Coulomb nos átomos adsorvidos. Um processo similar a este último acontece em sistemas óticos e fotônicos descritos nas referências [28,43]. Devido o estado estar “preso” ao contínuo, ele se torna invisível a experimentos de transporte. Para torná-lo visível, propomos um mecanismo que induz o seu decaimento quando os níveis de energia dos átomos adsorvidos não estão em ressonância. Para a segunda geometria, reportamos que BICs não são observados, já que os picos de Hubbard não se resolvem, impossibilitando assim, o cancelamento completo do estado via interferência Fano.

## 3.1 Particularidades do modelo

Para descrever teoricamente o arranjo esquematizado na figura 3.1, o modelo baseado no hamiltoniano de Anderson e tratado na aproximação de Hubbard I desenvolvido no primeiro capítulo foi empregado. Devido às diferentes geometrias, o parâmetro  $M_k$  irá

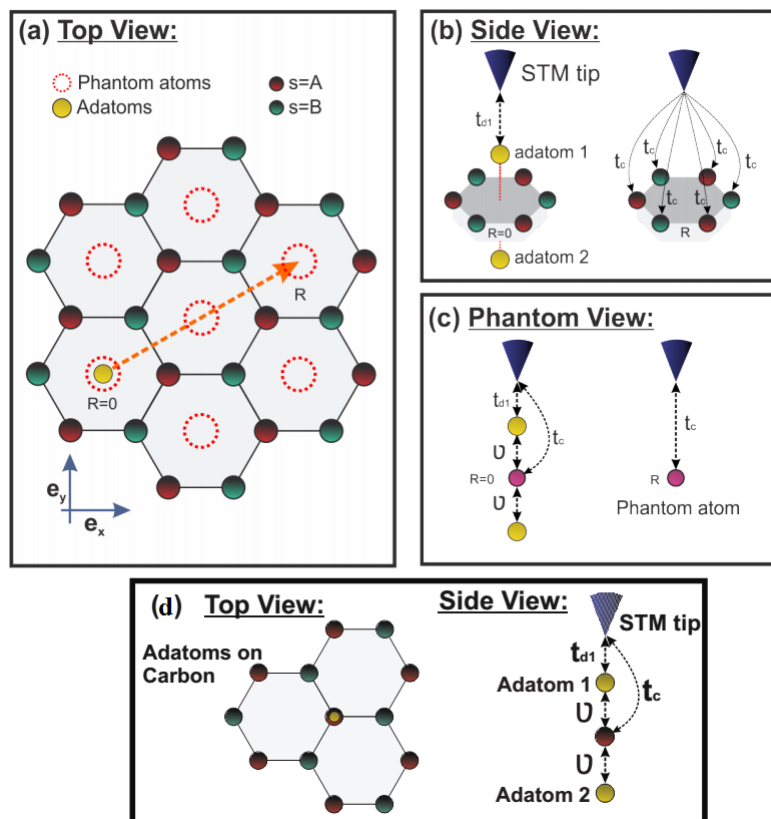


Figura 3.1: Esquema da geometria do arranjo estudado neste trabalho. (a) os círculos pontilhados em vermelho representam a rede fictícia composta pelos átomos fantasmas. (b) Na posição  $R = 0$  a ponta de STM acopla com a impureza 1 e com os seis átomos de carbono (mostrada apenas para um  $R$  arbitrário). (c) Átomos fantasmas (esferas em rosa) simulando as células de (b). (d) Geometria em que as impurezas estão alinhadas com um dos átomos de carbono da rede.

assumir dois formatos:

$$M_k = \frac{\hbar v_F k}{-t} \quad (3.1)$$

para impurezas adsorvidas no centro do hexágono, e

$$M_k = 1 \quad (3.2)$$

se estiverem sobre um átomo de carbono [18]. Assim, na primeira situação, o operador de campo da equação 1.26 assumirá o seguinte formato

$$\Psi_{phantom,\sigma}(\mathbf{R} = 0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \left( \frac{\hbar v_F k}{-t} \right) \sqrt{|k|} dk c_{sk\sigma}. \quad (3.3)$$

Tal operador a um único sítio, é equivalente a aquele que descreve os seis átomos de carbono da célula hexagonal com seu centro colinear a posição da ponta do STM

$$\Psi_\sigma(\mathbf{R} = 0) = \sum_{i=1}^3 \left[ \hat{\Psi}_{A\sigma}(\mathbf{R} + \delta_i) + \hat{\Psi}_{B\sigma}(\mathbf{R} - \delta_i) \right]. \quad (3.4)$$

Portanto, o operador da equação 3.3 descreve o estado quântico fictício, ou átomo fantasma, localizado no centro da célula que emula os seis átomos de carbono. Enquanto que na segunda geometria a equação 1.26 se torna

$$\Psi_{carbon,\sigma}(\mathbf{R} = 0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \sqrt{|k|} dk c_{sk\sigma}. \quad (3.5)$$

É válido notar que, nesse arranjo, quando a razão  $t_{d1}/t_c \rightarrow 0$  o acoplamento do átomo 1 com a ponta do STM é negligenciável quando comparado a hibridização ponta-hospedeiro. A realização deste regime pode ser alcançado usando uma impureza cujo orbital localizado é de curto alcance. Tal orbital é caracterizado por uma função de onda que é mais localizada que a dos átomos de carbono, prevenindo assim, que o termo de superposição  $t_{d1}$  se torne dominante. Além disso, o aumento da razão  $t_{d1}/t_c$  implica tratarmos o acoplamento com o STM equiparável a hibridização entre as impurezas e o grafeno, como resultado deste tratamento, a condutância diferencial não será, simplesmente, proporcional a LDOS do sistema, como é estabelecido pela teoria de resposta linear (veja equação 1.30). No quadro deste trabalho, não esperamos a emergência de BICs neste regime, por isso, tal análise não é levada em conta. Um tratamento teórico fora do regime perturbativo pode ser encontrado na referência [10].

Como vimos no capítulo anterior, se a ponta do STM estiver sobre um átomo de car-



bono, a DOS medida será

$$\mathcal{D}_0^{carbon} = \frac{\Omega_0}{2\mathcal{N}\pi} \frac{|\varepsilon|}{(\hbar v_F)^2}. \quad (3.6)$$

Com a ponta sobre o centro de uma célula hexagonal da rede, obtemos

$$\mathcal{D}_0^{phantom} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\Omega_0}{\pi} \frac{|\varepsilon|^3}{(\hbar v_F)^2 t^2} \quad (3.7)$$

que corresponde a DOS da rede fictícia formada pelos átomos fantasmas. Tal DOS é espacialmente independente, isto é, apresenta invariância translacional, revelando assim, que tal rede é periódica para um conjunto de átomos fantasmas. Note que  $\mathcal{D}_0^{phantom}$  difere da DOS padrão do grafeno que é caracterizada por  $\mathcal{D}_0^{carbon}$ . A dependência cúbica nas proximidades dos pontos de Dirac para a DOS da rede fictícia surge devido a uma interferência quântica entre os diferentes caminhos de transporte eletrônico através da célula hexagonal (veja figura 3.1 (b)), por consequência, a estrutura de bandas do grafeno é modificada: o já conhecido comportamento linear na DOS é distorcido quando a ponta do STM se acopla simetricamente aos seis átomos de carbono do hexágono.

Na primeira geometria, a auto-energia das impurezas devido o acoplamento com a rede fictícia no grafeno será

$$\Sigma_{phantom} = 2 \frac{v_0^2}{D^2} \frac{\varepsilon}{t^2} \left( \varepsilon^2 \ln \left| \frac{\varepsilon^2}{D^2 - \varepsilon^2} \right| - D^2 \right) - i\Delta, \quad (3.8)$$

em que  $\Delta = \pi \mathcal{D}_0^{phantom} v_0^2$  é o parâmetro de Anderson, ele governa a semi-largura do nível da impureza. Já para a segunda configuração temos

$$\Sigma_{carbon} = \frac{v_0^2}{D^2} \varepsilon \ln \left| \frac{\varepsilon^2}{D^2 - \varepsilon^2} \right| - i\Delta, \quad (3.9)$$

com  $\Delta = \pi \mathcal{D}_0^{carbon} v_0^2$ .

Em nossas simulações adotamos o seguinte conjunto de parâmetros para as impurezas:  $\varepsilon_{1d} = \varepsilon_{2d} = -0.07D$ ,  $\mathcal{U} = 0.14D$ ,  $v_0 = 0.1D$ ,  $v_F \approx c/300$  e  $t_{d1}/t_c = 10^{-6}$  [8]. Estes parâmetros satisfazem o regime de Anderson simétrico, em que a condição  $2\varepsilon_d + \mathcal{U} = 0$  é satisfeita. Neste regime, todas as propriedades dos picos presentes na banda de condução são similares aos daqueles encontrados na banda de valência, assim, não é preciso uma análise para cada banda. Desvios na condição  $2\varepsilon_d + \mathcal{U} = 0$  não alteram qualitativamente os resultados, apenas as posições dos picos nas bandas de valência e condução não serão simétricas.

## 3.2 Discussão e conclusão

Neste trabalho, reportamos que um par de impurezas adsorvidas colineares ao centro de uma célula hexagonal da rede do grafeno, leva à emergência de BICs por um processo de interferência Fano. A LDOS do arranjo é governada pela densidade de estados induzida  $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$ , o caso  $j \neq l$  descreve ondas eletrônicas que viajam entre os átomos adsorvidos, enquanto que a situação  $j = l$  descreve ondas espalhadas pelos mesmos. Para uma dada energia  $\varepsilon$ , as primeiras estão deslocadas de uma fase  $\pi$  em relação as segundas. Dessa forma, quando todas as contribuições à LDOS são adicionadas, a antiressonância do termo não diagonal cancela exatamente a correspondente ressonância advinda do termo diagonal ( $j = l$ ). Tal mecanismo, constitui um processo de interferência destrutiva Fano. Assim, este nível de energia pode ser considerado um BIC, já que o estado presente nas impurezas não irá contribuir para a LDOS, a qual governa a condutância do sistema. Além disso, verificamos que quando a interação de Coulomb  $\mathcal{U}$  é desprezada, BICs não emergem no arranjo.

Como vimos, o BIC não contribui para condutância do sistema, por isso, se torna difícil sua detecção em experimentos de transporte eletrônico. Para tornar este BIC visível, precisamos acoplá-lo ao contínuo de estados. Tal situação pode ser alcançada quando as energias dos átomos 1 e 2 não estão em ressonância. A hibridização da ponta do STM com o átomo acima do plano introduz essa diferença  $\Delta\varepsilon$  na energia dos níveis, e o controle de tal acoplamento é feito pela aproximação do primeiro ao último. Com este processo, é possível induzir o decaimento do estado para o contínuo, assim, o BIC é transformado em um quasi-BIC que é detectável experimentalmente. Devo ressaltar que em nosso quadro teórico a introdução da diferença  $\Delta\varepsilon$  simula novos valores para a razão  $t_{d1}/t_c$ , o que força o decaimento do BIC devido a renormalização do nível  $\varepsilon_{1d}$ . Na situação oposta, em que  $\Delta\varepsilon = 0$ , o BIC não decai devido a interferência Fano destrutiva que foi discutida no parágrafo anterior. É válido notar também, que apesar da largura finita do estado  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$ , o mecanismo de interferência Fano garante que um elétron neste nível esteja completamente preso na impureza, de tal forma que a taxa de transição  $\sim \frac{\Delta}{\hbar}$  é suprimida.

Na situação em que os átomos são adsorvidos sobre um átomo de carbono da rede, observamos que, contrário ao caso anterior, BICs não emergem já que os estados das impurezas não se resolvem, isto é, os picos de Hubbard são caracterizados por ressonâncias fundidas. Para compreendermos melhor tal fato, vamos olhar para o parâmetro de Anderson  $\Delta$ , pois é ele quem governa a largura do nível da impureza após o acoplamento com a banda do hospedeiro. Para o caso em que as impurezas estão colineares ao centro da célula,  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$ , como os estados estão próximos ao ponto de Dirac ( $\varepsilon = 0$ ), eles são estreitos o suficiente nesta região e, portanto, podem se resolver facilmente. Já no segundo caso, temos  $\Delta \propto |\varepsilon|$ , os picos se tornam alargados ao ponto de se fundirem e não distinguirmos um do outro, ou seja, picos não resolvidos. Como resultado, não ocorre um

cancelamento completo do estado via interferência Fano, o que impossibilita a formação de BICs.

Em síntese, mostramos que quando um par de impurezas são adsorvidas colineares ao centro de uma célula hexagonal do grafeno, um processo de interferência Fano auxiliado por correlações de Coulomb leva a formação de estados ligados ao contínuo neste arranjo. Mostramos também, que um átomo “fantasma” localizado entre os átomos adsorvidos emula o acoplamento simétrico aos seis carbonos da célula. Além disso, verificamos que quando as impurezas estão alinhadas a um átomo de carbono da rede, alargamento linear do estado inibe a formação de BICs.

### **3.3 Artigo publicado**

O seguinte trabalho em anexo foi publicado em julho de 2015 no Physical Review B (PRB 92, 045409 (2015)).

# Catching the bound states in the continuum of a phantom atom in graphene

L. H. Guessi<sup>1</sup>, R. S. Machado<sup>2</sup>, Y. Marques<sup>2</sup>, L. S. Ricco<sup>2</sup>, K. Kristinsson<sup>3</sup>,

M. Yoshida<sup>1</sup>, I. A. Shelykh<sup>3,4,5</sup>, M. de Souza<sup>1,\*</sup> and A. C. Seridonio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil*

<sup>3</sup>*Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University 637371, Singapore*

<sup>4</sup>*Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland*

<sup>5</sup>*ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia*

We explore theoretically the formation of bound states in the continuum (BICs) in graphene hosting two collinear adatoms situated at different sides of the sheet and at the center of the hexagonal cell, where a phantom atom of a fictitious lattice emulates the six carbons of the cell. We verify that in this configuration the local density of states (LDOS) near the Dirac points exhibits two characteristic features: i) the cubic dependence on energy instead of the linear one for graphene as found in *New J. Phys.* **16**, 013045 (2014) and ii) formation of BICs as aftermath of a Fano destructive interference assisted by the Coulomb correlations in the adatoms. For the geometry where adatoms are collinear to carbon atoms, we report absence of BICs.

PACS numbers: 72.80.Vp, 07.79.Cz, 72.10.Fk

## I. INTRODUCTION

Graphene is a two-dimensional material consisting of an atomic monolayer where carbon atoms build a honeycomb lattice, which is characterized by a band structure exhibiting a massless relativistic dispersion relation in the vicinity of the Dirac cones situated at the corners of the Brillouin zone [1–3]. Recent experimental and theoretical works demonstrated the possibility of the effective controllable adsorption of impurities, the so-called adatoms, by an individual graphene sheet [4–6]. These astonishing hallmarks have driven researchers towards a topic of the electron tunneling through adatoms in a relativistic environment [7–9]. The variety of the adatom geometries considered so far and novel effects predicted are quite broad. For instance, in a system composed by a couple of magnetic adatoms, the exchange coupling results in a highly anisotropic RKKY interaction [10, 11].

In this context, the Scanning Tunneling Microscope (STM) technique has been recognized as the most efficient experimental tool [12]. Its use allows to probe the local density of state (LDOS) of the system. Interestingly enough, the latter is governed by the Fano interference effect [13] between the direct tunneling from the STM tip to the host and that via the adatom. In addition, the Fano effect forms the basis of the appearance of the so-called bound states in the continuum (BICs).

BICs were first theoretically predicted by von Neumann and Wigner in 1929 [14] as quantum states with localized square-integrable wave functions appearing above the threshold of a given stationary potential. The solutions of the corresponding Schrödinger equation are characterized by destructive interference between partial

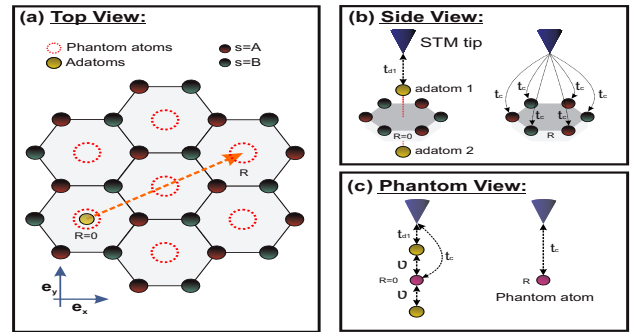


Figure 1. (Color online) The geometry of the system we consider. (a) The dotted-red circles represent a fictitious lattice composed by phantom atoms in graphene. (b) At the position  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  the STM tip couples to the adatom 1 and the six atoms of carbon (only shown for an arbitrary  $\mathbf{R}$ ). (c) Phantom atoms (shaded-red spheres) emulating the cells of (b).

waves which cancel the amplitude of the wave function at large distances from the potential core. Notably, the subject received a revival after the publication of the work of Stillinger and Herrick in 1975 [15]. Since then, appearance of BICs was predicted in optical and photonic systems [16–19], setups with peculiar chirality [20], Floquet-Hubbard states induced by a strong oscillating electric field [21] and driven by A.C. fields [22], among others.

In the domain of the carbon-based structures, graphene ribbons were proposed as appropriate candidates for the detection of BICs [23, 24]. However, from the perspective of quantum transport, such states are difficult to see. Indeed, as the electrons within BICs are not allowed to leak into the continuum, they become invisible in transport experiments. Hence, in order to proof the existence of BICs, proposals of novel experimental setups

\* Current address: Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University Linz, Austria.

suitable for their detection are of fundamental interest.

In this article we discuss theoretically the necessary conditions for the appearance of BICs in graphene-adatom systems. We show that such states appear if two collinear adatoms with Coulomb correlations are placed above and below the center of the hexagonal cell as shown at Fig.1. The situation can be considered by means of the introduction of a fictitious, or phantom atom located at the center of the hexagonal cell and coupled to the STM tip in the transport experiment. In this configuration, the formation of the BIC is assisted by a Fano interference mechanism. Similar process takes place in the optical and photonic systems described in Refs. [17] and [19]. The phantom atom belongs to a fictitious lattice composed by atoms of the same species with DOS presenting a cubic energy dependency as it was originally predicted by B. Uchoa *et al.* [8, 9]. To make the BIC visible, one needs to introduce the mechanism of its coupling with the continuum, which can be done by the use of a detuning between the energy levels of the adatoms.

## II. THE MODEL

To give a theoretical description of the setup presented at Fig.1, we develop the model based on the two-impurity Anderson Hamiltonian treated in frameworks of Hubbard I approximation [25]. The system is described by the model Hamiltonian

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{2D} + \mathcal{H}_{\text{tip}} + \mathcal{H}_{\text{tun}}. \quad (1)$$

The first term of  $\mathcal{H}_T$  represents the Anderson like-model:

$$\mathcal{H}_{2D} = \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_\nu, \quad (2)$$

where the first part corresponds to the free graphene sheet

$$\mathcal{H}_g = -t \sum_{\langle \bar{m}, m \rangle \sigma} [\hat{\Psi}_{A\sigma}^\dagger(\mathbf{R}_{\bar{m}}) \hat{\Psi}_{B\sigma}(\mathbf{R}_m) + \text{H.c.}] \quad (3)$$

in which  $\langle \bar{m}, m \rangle$  runs over the nearest neighbors of carbon atoms with hopping term  $t \approx 2.8 \text{ eV}$ ,  $\hat{\Psi}_{s\sigma}^\dagger(\mathbf{R}_m)$  ( $\hat{\Psi}_{s\sigma}(\mathbf{R}_m)$ ) is the creation (annihilation) fermionic operator of an electron for a given spin  $\sigma$  in a sublattice  $s = A, B$ .

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} n_{d_j\sigma} + \mathcal{U} \sum_j n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} \quad (4)$$

describes the adatoms ( $j = 1, 2$ ), where  $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ ,  $d_{j\sigma}^\dagger$  ( $d_{j\sigma}$ ) creates (annihilates) an electron with spin  $\sigma$  in the state  $\mathcal{E}_{jd\sigma} = \mathcal{E}_d + (-1)^{j-\sigma} \Delta \mathcal{E}$  with the index  $j = 1, 2$  designating the upper and lower adatoms respectively,  $\Delta \mathcal{E}$  represents the possible detuning between the levels of the different adatoms and  $\mathcal{U}$  accounts for the on-site

Coulomb interaction.

$$\mathcal{H}_\nu = \mathcal{V} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{\sigma} \{ [\hat{\Psi}_{A\sigma}(\delta_i) + \hat{\Psi}_{B\sigma}(-\delta_i)] d_{j\sigma}^\dagger + \text{H.c.} \} \quad (5)$$

hybridizes the six atoms of the hexagonal cell with the couple of adatoms as sketched in Fig. 1.  $\delta_1 = a\mathbf{e}_x$  and  $\delta_{2,3} = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x \pm \sqrt{3}\mathbf{e}_y)$  represent the nearest neighbor vectors of carbon atoms,  $a \sim 1.4 \text{ \AA}$  is the distance between graphene atoms and  $\mathcal{V}$  is the hybridization strength, which is supposed to be the same for the six carbons of the hexagonal cell. This assumption holds for adatoms with orbital symmetry  $s$ ,  $f_{z^3}$  and  $d_{z^2}$  (Co atoms for instance) [9].

The second part of  $\mathcal{H}_T$  is described by the Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tip}}$ , which corresponds to free electrons in the STM tip. The tunneling Hamiltonian, describing the tip-host coupling can be expressed as

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tun}} &= \sum_{\sigma} [t_c \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + t_{d1} d_{1\sigma}] \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger + \text{H.c.} = \\ &= t_c \sum_{\sigma} \tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{tip}\sigma}^\dagger + \text{H.c.}, \end{aligned} \quad (6)$$

where  $\Psi_{\text{tip}\sigma}$  is the operator for the edge site of the tip and

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 [\hat{\Psi}_{A\sigma}(\mathbf{R} + \delta_i) + \hat{\Psi}_{B\sigma}(\mathbf{R} - \delta_i)] \quad (7)$$

describes the six carbon atoms of the hexagonal cell with its center collinear to the STM tip position  $\mathbf{R}$  as outlined at Fig.1. The field operator

$$\tilde{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{R}) = \Psi_{\sigma}(\mathbf{R}) + (t_{d1}/t_c) d_{1\sigma} \quad (8)$$

accounts for the quantum interference between the direct electron tunneling through the carbons of such a cell and tunneling through the adatom 1 placed above the central site of the cell. Note that for the ratio  $t_{d1}/t_c \rightarrow 0$  the coupling of the adatom 1 to the STM is negligible compared to the tip-host coupling. The achievement of this regime can be reliable by the employment of an atom with deeply localized orbital. Such an orbital is characterized by a wave function which is more compact than that of carbon atoms, thus preventing that the hopping term  $t_{d1}$  becomes dominant.

After some algebra [26], Eq.(7) can be reduced to

$$\begin{aligned} \Psi_{\sigma}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_{ns} \int \left( \frac{\hbar v_F k}{-t} \right) \sqrt{|k|} dk c_{n s k \sigma} \\ &\equiv \Psi_{\text{phantom}, \sigma}, \end{aligned} \quad (9)$$

which corresponds to the fermionic operator describing the quantum state of the fictitious or phantom atom placed in the center of the hexagonal cell, where  $n$  runs over the Dirac points  $\mathbf{K}_{\pm} = 2\pi/3a(1, \pm 1/\sqrt{3})$ .

By applying the linear response theory, in which the STM tip is considered as a probe, it is possible to show that the differential conductance is determined by

$$G(\mathbf{R}) \sim \frac{e^2}{h} \pi \Gamma_{\text{tip}} \text{LDOS}(\mathbf{R}), \quad (10)$$

where  $e$  is the electron charge,  $\Gamma_{\text{tip}} = 4\pi t_c^2 \rho_{\text{tip}}$ ,  $\rho_{\text{tip}}$  is the DOS for the tip and  $\text{LDOS}(\mathbf{R})$  is the LDOS of the phantom atom perturbed by the adatoms, which despite being a local property it accounts for the entire bath composed by the phantom atoms. It is worth mentioning that if one increases the ratio  $t_{d1}/t_c$  in Eq.(8), one should treat the coupling to STM at the same footing as the coupling in “graphene+adatoms” system and as a result, the conductance is not simply proportional to the LDOS as predicted by the linear response theory (Eq.(10)). For the regime of strong coupling between adatom and STM tip, the theoretical framework found in Ref. [9] can be applied for the calculation of the conductance. However, as we do not expect the appearance of the BICs in this situation, its detailed analysis is outside the scope of the current work.

To obtain such a LDOS we first change the system Hamiltonian of Eq.(2) to the momenta domain by performing the transformation

$$\Psi_{s\sigma}(\mathbf{R}_m) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} c_{s\mathbf{k}\sigma}, \quad (11)$$

with  $\mathcal{N}$  as the total number of states,  $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$  and  $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$ , which yields the Hamiltonian:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2D} = & -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}] + \sum_{j\sigma} \mathcal{E}_{jd\sigma} n_{d_j\sigma} \\ & + \mathcal{U} \sum_j n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \mathcal{V} \sum_{j\sigma} [\Psi_\sigma(\mathbf{R}=\mathbf{0}) d_{j\sigma}^\dagger + \text{H.c.}], \end{aligned} \quad (12)$$

where

$$\Psi_\sigma(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma} + \phi^*(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}) \quad (13)$$

and  $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i}$ .

Next we introduce the retarded Green's function in time domain  $\tau$

$$\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{R}, \tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\varrho_{2D} [\tilde{\Psi}_\sigma(\mathbf{R}, \tau), \tilde{\Psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{R}, 0)]_+\}, \quad (14)$$

where  $\theta(\tau)$  is the Heaviside function,  $\varrho_{2D}$  is the density matrix of the system described by the Hamiltonian of Eq.(2) and  $[\dots, \dots]_+$  is the anticommutator between operators taken in the Heisenberg picture.

Therefore, the LDOS can be obtained as

$$\text{LDOS}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[ \sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\mathbf{R}, \mathcal{E}^+) \right], \quad (15)$$

where  $\tilde{\mathcal{G}}_\sigma(\mathbf{R}, \mathcal{E}^+)$  is the time Fourier transform of  $\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{R}, \tau)$ . Then by applying the equation of motion (EOM) to the  $\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{R}, \tau)$ , one can show that near the Dirac points where  $t|\phi(\mathbf{k})| = \hbar v_F k$  one has:

$$\begin{aligned} \text{LDOS}(\mathbf{R}) &= 2\mathcal{D}_0 + \Delta \text{LDOS}(\mathbf{R}) = \\ &= 2\mathcal{D}_0 + \sum_{jl} \Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (16)$$

Here

$$\mathcal{D}_0 \equiv \mathcal{D}_0^{\text{phantom}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\Omega_0}{\pi (\hbar v_F)^2} \frac{|\mathcal{E}|^3}{t^2} \quad (17)$$

corresponds to the DOS of the fictitious lattice of so-called phantom atoms as depicted in Fig.1(a). It is worth noticing that such a DOS is spatially independent as expected for a translational invariant system, thus revealing that the aforementioned lattice is periodic over a set of phantom atoms and encloses all energy continuum. This DOS is expressed in terms of the Fermi velocity  $v_F$  and the unit cell area  $\Omega_0$ .

The induced density of states reads

$$\begin{aligned} \Delta \text{LDOS}_{jl}(\mathbf{R}) &= -\Delta \mathcal{D}_0 \sum_{\sigma} \text{Im} \{ [q_j(\mathbf{R}) - i\mathcal{F}_j(\mathbf{R})] \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} \\ &\times [q_l(-\mathbf{R}) - i\mathcal{F}_l(-\mathbf{R})] \}. \end{aligned} \quad (18)$$

It is coordinate dependent, which is a clear consequence of the breaking of the periodicity of the phantom lattice due to the presence of the adatoms. Clearly, it depends on the Green's functions of the adatoms, namely  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$  ( $j, l = 1, 2$ ), which can be obtained by determining the time Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\varrho_{2D} [d_{l\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}. \quad (19)$$

Eq.(18) also depends on the position  $\mathbf{R}$  of the phantom atom, the Anderson broadening  $\Delta = \pi \mathcal{D}_0^{\text{phantom}} \mathcal{V}^2 \propto |\mathcal{E}|^3$ , which according to Ref.[9] arises from adatoms with electronic orbitals obeying the  $C_{3v}$  group symmetry as for instance the cases  $s$ ,  $f_{z^3}$  and  $d_{z^2}$ .

$$q_j(\mathbf{R}) = \frac{1}{\Delta} \text{Re} \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}) + \delta_{j1} (\pi \Delta \mathcal{D}_0)^{-1/2} (t_{d1}/t_c) \quad (20)$$

is the Fano factor that characterizes the interference between the direct adatom-host and STM-host paths [13] defined by the ratio  $t_{d1}/t_c$ . The factor  $\mathcal{F}_j(\mathbf{R})$  reads:

$$\mathcal{F}_j(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\Delta} \text{Im} \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}), \quad (21)$$

where

$$\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}) = \frac{2\mathcal{V}^2}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathcal{E} + |\phi(\mathbf{k})|^2}{\mathcal{E}^2 - t^2 |\phi(\mathbf{k})|^2} \quad (22)$$

is the self-energy, which at  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  and near the Dirac points can be approximated by

$$\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) = 2\mathcal{V}^2 \frac{\mathcal{E}}{D^2 t^2} (\mathcal{E}^2 \ln \left| \frac{\mathcal{E}^2}{D^2 - \mathcal{E}^2} \right| - D^2) - i\Delta \quad (23)$$

as it was originally derived in Refs. [8] and [9] ( $D \approx 7 \text{ eV}$  denotes the band-edge).

From the point of view of the STM-host coupling, a phantom atom emulates a single site beneath the STM tip. Note that the  $\mathcal{D}_0$  of Eq.(17) differs from the standard DOS of graphene in the situation of a single carbon connected to a tip, which is characterized by  $\mathcal{D}_0^{\text{carbon}} = \Omega_0 |\mathcal{E}| / 2N\pi (\hbar v_F)^2$ . The cubic dependence  $\sim |\mathcal{E}|^3$  at low energies for the phantom DOS arises from the quantum interference between the electron paths through the hexagonal cell: the straight aftermath of such a process is the modification of the band-structure of graphene, thus distorting the well-known linear behavior for the DOS when the STM tip position coincides with the center of the hexagon.

To determine the density of states  $DOS_{jj}$  of the adatoms at the site  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  of the host we should calculate the Green's functions  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}}$ :

$$DOS_{jj} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left( \sum_{\sigma} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}} \right). \quad (24)$$

To this end, the Hubbard I approximation can be used [25]. This approach provides reliable results away from the Kondo regime [27]. We start by employing the equation-of-motion (EOM) method to a single particle retarded Green's function of Eq.(19) in time domain for an adatom. Going to energy domain one gets:

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}} = \delta_{lj} + \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) \sum_{\bar{l}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{l}\sigma} d_{j\sigma}} + \mathcal{U} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}, \quad (25)$$

with  $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E} + i0^+$ . In the equation above,  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}$  denotes a two particle Green's function composed by four fermionic operators, obtained by the Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr} \{ \rho_{2D} [d_{l\sigma}(\tau) n_{d_{l\bar{\sigma}}}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+ \}, \quad (26)$$

where  $\bar{\sigma} = -\sigma$  and  $n_{d_{l\bar{\sigma}}} = d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}$ . In order to close the system of the dynamic equations, we obtain the EOM for the Green's function  $\mathcal{G}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}$ , which reads:

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} = \delta_{lj} \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\mathcal{V}}{\sqrt{\mathcal{N}}} [-\phi_s(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} + \phi_s^*(\mathbf{k}) (\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\sigma}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}})], \quad (27)$$

where the index  $s = A, B$  marks a sublattice,  $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$  and  $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$ ,  $\phi_A(\mathbf{k}) = \phi^*(\mathbf{k})$  and  $\phi_B(\mathbf{k}) = \phi(\mathbf{k})$ ,

expressed in terms of new Green's functions of the same order of  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}}$  and the occupation number can be determined as

$$\langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{+D} n_F(\mathcal{E}) \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}} d_{l\bar{\sigma}}}) d\mathcal{E}, \quad (28)$$

with  $n_F(\mathcal{E})$  as the Fermi-Dirac distribution.

Our approach holds for temperatures  $T \gg T_K$  (above the Kondo temperature). However, the temperature should not be very high in order that we can safely employ the Heaviside step function for the Fermi-Dirac distribution  $n_F(\mathcal{E})$  [7]. By employing the Hubbard I approximation, we decouple the Green's functions in the right-hand side of Eq.(27), as follows:  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}}$  and  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq \langle c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} d_{j\sigma}}$ , where we have used  $\sum_{\mathbf{k}s} \phi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}s} \phi^*(\mathbf{k})$ . As a result, we find

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_{ld\sigma} - \mathcal{U}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} = \delta_{lj} \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle + \frac{\mathcal{V}_j}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}s} \phi_s^*(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma}, d_{j\sigma}}. \quad (29)$$

To complete the calculation, we need to determine  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma}, d_{j\sigma}}$ . Once again, employing the EOM approach for  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma}, d_{j\sigma}}$ , we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^+ \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} &= -t \phi_{\bar{s}}(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}^*(\mathbf{q}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \\ &+ \sum_{\bar{j}} \frac{\mathcal{V}_{\bar{j}}}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_s(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} \\ &- \sum_{\mathbf{q}\bar{s}} \frac{\mathcal{V}_l}{\sqrt{\mathcal{N}}} \phi_{\bar{s}}(\mathbf{q}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\sigma}, d_{j\sigma}}, \end{aligned} \quad (30)$$

where  $\bar{s} = A, B$  respectively for  $s = B, A$  as labels to correlate simultaneously distinct sublattices, while  $\bar{s} = A, B$  runs arbitrarily.

In a similar way by using Hubbard I scheme for Eq.(30) we have  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{j\sigma}}$ ,  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} c_{s\mathbf{k}\sigma}, d_{j\sigma}} \simeq \langle d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{s}\mathbf{q}\bar{\sigma}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{j\sigma}}$  and  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}\sigma} n_{d_{l\bar{\sigma}}}, d_{j\sigma}} \simeq \langle n_{d_{l\bar{\sigma}}} \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}\sigma} d_{j\sigma}}$ , which in combination with Eqs.(25) and (29) results in

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma} d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \tilde{\Sigma}_{jj}^{\bar{\sigma}}}, \quad (31)$$

where  $\lambda_j^{\bar{\sigma}} = (1 + \frac{\mathcal{U} \langle n_{d_{j\bar{\sigma}}} \rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{jd\sigma} - \mathcal{U} - \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R}=\mathbf{0})})$ , and

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} = \Sigma(\mathbf{R} = \mathbf{0}) + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\sigma} \frac{[\Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R} = \mathbf{0})]^2}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{j d \sigma} - \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R} = \mathbf{0})} \quad (32)$$

is the total self-energy, with  $\bar{j} = 2, 1$  respectively for  $j = 1, 2$  for the indexes corresponding to distinct adatoms and

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_j \sigma d_{\bar{j}} \sigma} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{j}} \sigma d_j \sigma}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{j d \sigma} - \Sigma_{\text{phantom}}(\mathbf{R} = \mathbf{0})} \quad (33)$$

are mixed Green's functions, which describe the correlations between the adatoms and are responsible for Fano destructive interference.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In the discussion below we adopt the following set of the system parameters:  $t_{d1}/t_c = 10^{-6}$ , which ensures the assumption of the STM tip acting as a probe of the “graphene+adatoms” system LDOS as discussed in Sec.II,  $\mathcal{E}_d = -0.07D$ ,  $\mathcal{U} = 0.14D$ ,  $\mathcal{V} = 0.14D$  and  $v_F \approx c/300$  [7].

Panel (a) of the Fig.2 shows the comparison between the linear LDOS of graphene (green curve) versus  $\mathcal{D}_0^{\text{phantom}}$  with cubic dependence characteristic for the phantom atom of Eq.(17) (blue curve). Fig.2(b) displays the densities of states of the adatoms  $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$  defined by Eq.(24) with zero detuning ( $\Delta\mathcal{E} = 0$ ), where two peaks labeled as (1) and (2) are situated within the valence band ( $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F \equiv 0$ ) for the case of  $\mathcal{U} \neq 0$  (red curve). Two extra peaks appear within the conduction band ( $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F \equiv 0$ ) as well (not shown), since we assumed the symmetric Anderson model with the constraint  $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$  being fulfilled. In this regime, the graphene Hamiltonian with adatoms is invariant under particle-hole transformation, and all the properties of the peaks within the conduction band are the same as those within the valence band, thus we do not need to perform separate analysis for them. Note, that deviations from the condition  $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$  will not change the presented results qualitatively, but positions of the peaks in conduction and valence bands will not be anymore symmetric. For comparison we also present the curve for  $\mathcal{U} = 0$  (dark-dotted curve), characterized by a single peak labeled as (3).

Panel (c) of the Fig.2 shows the contributions of the adatoms to the LDOS of graphene. For  $\mathcal{U} \neq 0$  the diagonal term  $\Delta\text{LDOS}_{jj} = \Delta\text{LDOS}_{11} = \Delta\text{LDOS}_{22}$  displays pronounced peaks at the same energies as the DOS of the adatoms shown at the panel (b). On the contrary, the mixing term  $\Delta\text{LDOS}_{jl} = \Delta\text{LDOS}_{12} = \Delta\text{LDOS}_{21}$  exhibits sharp Fano dip corresponding to the peak located around  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ . When all contributions to the LDOS are added, this antiresonance cancels exactly the corresponding resonance in the diagonal term. This means that the peak (1) of panel (b) can be considered

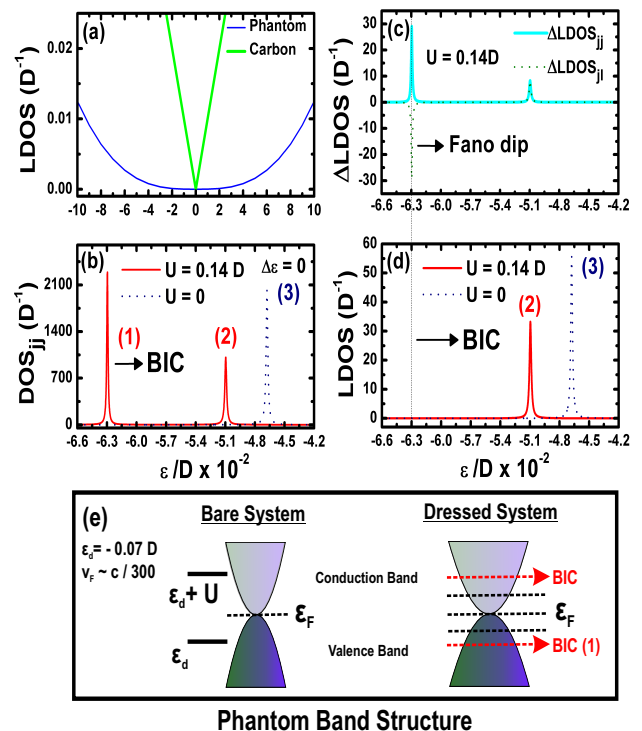


Figure 2. (Color online) (a) LDOS of graphene coupled to STM tip for two configurations: the tip above the carbon atom of graphene (labeled as carbon) and the tip in the center of the hexagonal lattice (labeled as phantom). (b) Density of states for the pair of adatoms  $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$  within the valence band. The parameters are  $\mathcal{E}_d = -0.07D$ ,  $\mathcal{U} = 0.14D$ ,  $\mathcal{V} = 0.14D$ ,  $v_F \approx c/300$  and  $\Delta\mathcal{E} = 0$ . Additional two peaks in the conduction band are symmetrically placed if the condition  $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$  is satisfied, which are not shown. (c) Contributions to the LDOS of graphene from the adatom pair. Diagonal contribution shows two pronounced peaks, while mixing term shows a single pronounced antiresonance. (d) Total LDOS revealing the BIC (marked by vertical line) at position where the resonance of the diagonal term in the LDOS is compensated by the antiresonance in the mixing term. (e) Sketch of the energy diagram of the system. Left: energy levels without the dressing of the adatoms by conducting electrons. Right: the energy diagram accounting for the Coulomb dressing. The pair of BICs is indicated by red arrows. In both of right and left panels the coupling of the graphene sheet to the STM tip turns the linear  $|\mathcal{E}|$  dependence within the density of states of the host into cubic one ( $|\mathcal{E}|^3$ ).

as a BIC arising from a Fano destructive interference assisted by Coulomb correlations: in the situation of finite Coulomb potential  $\mathcal{U}$ ,  $\Delta\text{LDOS}_{jl}$  for  $j \neq l$  describes electronic waves that travel forth and back between the upper and lower adatoms, which for a given energy  $\mathcal{E}$ , become phase shifted by  $\pi$  with respect to the waves scattered by the adatoms enclosed by  $\Delta\text{LDOS}_{jj}$ . Particularly at the sites of the adatoms where the BICs lie



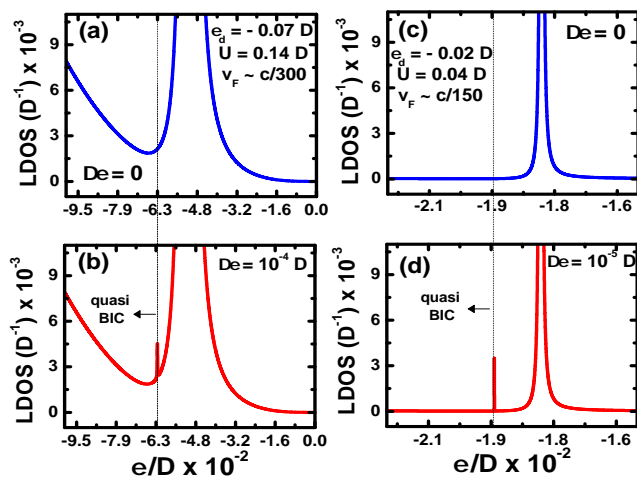


Figure 3. (Color online) (a)  $\mathcal{E}_d = -0.07D$ ,  $\mathcal{U} = 0.14D$ ,  $\mathcal{V} = 0.14D$ ,  $v_F \approx c/300$  and  $\Delta\mathcal{E} = 0$ : LDOS in the region around the position of the BIC. The latter lies at  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  and is invisible in the LDOS, its position is shown by a vertical line. (b) The LDOS in the region around the position of the BIC for non-zero detuning between the energies of the upper and lower adatoms  $\Delta\mathcal{E} = 10^{-4}D$ , all other parameters are the same as in panel (a). One clearly sees that the BIC is reflected in the LDOS in form of a tiny peak at  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  and thus should become detectable in transport measurements. (c) Same as panel (a), but for the different values of parameters:  $\mathcal{E}_d = -0.02D$ ,  $\mathcal{U} = 0.04D$  and  $v_F \approx c/150$ . (d) The LDOS in the region around the position of the BIC for non-zero detuning between the energies of the upper and lower adatoms  $\Delta\mathcal{E} = 10^{-3}D$ , all other parameters are the same as in panel (c).

and with  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$ , such a condition is fulfilled and is reflected by the peak and Fano dip, respectively in  $\Delta\text{LDOS}_{11} = \Delta\text{LDOS}_{22}$  and  $\Delta\text{LDOS}_{12} = \Delta\text{LDOS}_{21}$  as found in Fig.2(c).

We highlight that the peak in the DOS marked as peak (1) in Fig. 2(b) appearing around  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  in the red curve does not rise at the same position in the LDOS of panel (d) due to the Fano suppression mechanism, thus preventing the revealing of the BIC by a conductance measurement. This feature is made explicit by the vertical line crossing both panels (c) and (d) of Fig.2, where the BIC position is marked. We checked that for  $\mathcal{U} = 0$  BICs do not appear. For reference purposes we showed the corresponding peak labeled as (3) in Figs.2(b) and (d). In Fig.2(e), the band structure of the phantom atoms in the presence of BICs is depicted.

In Fig.3(a) we have the enlargement of the region wherein the peak around  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  is absent in the LDOS of Fig.2(d), thus suggesting the existence of a BIC at this position. To make this BIC observable, one needs to introduce the coupling between it and the continuum states, which can be achieved by the introduction of a small detuning  $\Delta\mathcal{E}$  between the energies of the upper

and lower adatoms. As a matter of fact, this detuning will appear automatically due to the hybridizations of the STM tip with the adatoms, in particular when the former is found closer to the latter. In Fig.3(b) we plot the LDOS for  $\Delta\mathcal{E} = 10^{-4}D$ . One clearly sees that visible, although rather weak peak appears at the energy corresponding to the BIC, in which a true BIC is transformed to a quasi-BIC detectable in transport experiments. Here we stress that within our theoretical framework, the role of the detuning  $\Delta\mathcal{E}$  is the emulation of nonperturbative values for the ratio  $t_{d1}/t_c$ , which forces the leaking of the BIC into the system energy continuum as the aftermath of the renormalization made by the STM tip on the level of the upper adatom. We should emphasize that Eq.(16) that describes this energy continuum as well as the conductance  $G$  through the system via Eq.(10), enclose fingerprints arising from Eq.(24) for the adatoms, as for instance, the quasi-BIC nearby  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  observed in Fig.3(b). This narrow state corresponds to that denoted by the resonance labeled as (1) in Fig.2(b) that leaks into the continuum of the system.

In the opposite situation where  $\Delta\mathcal{E} = 0$ , such a decay of the BIC is prevented due to the mechanism of Fano destructive interference pointed out previously. Thus Eq.(16) contains just the background contribution of Eq.(17) at  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  as Fig.3(a) shows. In this case, the LDOS of the “graphene+adatoms” system behaves as that for the lattice of phantom atoms without adatoms. Thereby, if sharp resonances appear in both Eqs.(16) and (24) at the same position, they reveal the decay of the state within the adatoms into the energy continuum of the system: the sharp resonance appearing in the former equation is then considered a quasi-BIC. A quasi-BIC is characterized by a sharp resonance in Eq.(16) being detectable by the conductance  $G$  of Eq.(10), which indeed describes at  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  an electron that spends a long time in the vicinity of the adatom, whose wave function behaves as a Bloch state away from such a site.

Additionally, we clarify that a BIC is represented by the resonance belonging to the adatom under consideration since it appears via its DOS given by Eq.(24), but is absent in Eq.(16) that determines the system conductance. It is worth noticing that despite the small but finite width  $\Delta \propto |\mathcal{E}|^3$  of such a state in Eq.(24), which is visible around  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  in Fig.2(b), the Fano destructive interference mechanism revealed in this work ensures that the state level is embedded in the continuum. This situation corresponds to electrons fully trapped within these adatoms in such a way that the decay rate  $\sim \Delta/\hbar$  is suppressed.

On the other hand, the visibility of the quasi-BIC peak can be improved by approaching both levels  $\mathcal{E}_d$  and  $\mathcal{U}$  towards the Dirac points ( $\mathcal{E}_d = -0.02D$  and  $\mathcal{U} = 0.04D$ ) combined with the increasing of the Fermi velocity  $v_F$  ( $v_F \approx c/150$ ) as shown at panels (c) and (d) of the same figure. From the experimental perspective the tuning of the Fermi velocity can be performed by changing the di-

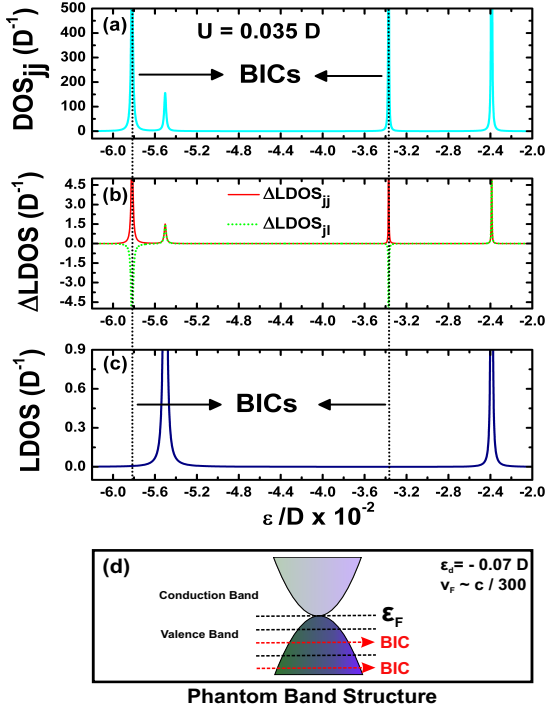


Figure 4. (Color online) (a) Density of states for the pair of adatoms  $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$  within the valence band. The parameters are  $\mathcal{E}_d = -0.07D$ ,  $\mathcal{U} = 0.035D$ ,  $\mathcal{V} = 0.14D$ ,  $v_F \approx c/300$  and  $\Delta\mathcal{E} = 0$ . Four peaks are present within the valence band, as  $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} \neq 0$  particle-hole symmetry is broken. (b) Contributions to the LDOS of graphene from the adatom pair. Diagonal contribution shows four pronounced peaks, while mixing term shows a couple of pronounced antiresonances. (c) Total LDOS revealing the BICs (marked by vertical lines) at positions where resonances of the diagonal term in the LDOS are compensated by the antiresonances in the mixing term. (d) Sketch of the energy diagram of the system.

electric constant in the substrate hosting the graphene sheet [28, 29]. We should point out that the assumption of considering adatoms slightly off resonance, due to a detuning in energy levels for detection of quasi-BICs, was adopted in Ref. [23] for graphene ribbons. Here we apply the same procedure on our “graphene+adatoms” system in order to induce the decay of the BICs within the adatoms into the continuum of the aforementioned system.

In Fig.4 we present the results for the case of the broken particle-hole symmetry, taking  $\mathcal{U} = 0.035D$ ,  $\mathcal{E}_d = -0.07D$ ,  $v_F \approx c/300$  and  $\Delta\mathcal{E} = 0$ . By decreasing the Coulomb correlation energy from  $\mathcal{U} = 0.14D$  to  $\mathcal{U} = 0.035D$ , it is possible to shift the peaks found within the conduction band ( $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F \equiv 0$ ) for the symmetric case  $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$  into the valence band ( $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F \equiv 0$ ) as demonstrated at the panel (a). Thus instead of the couple

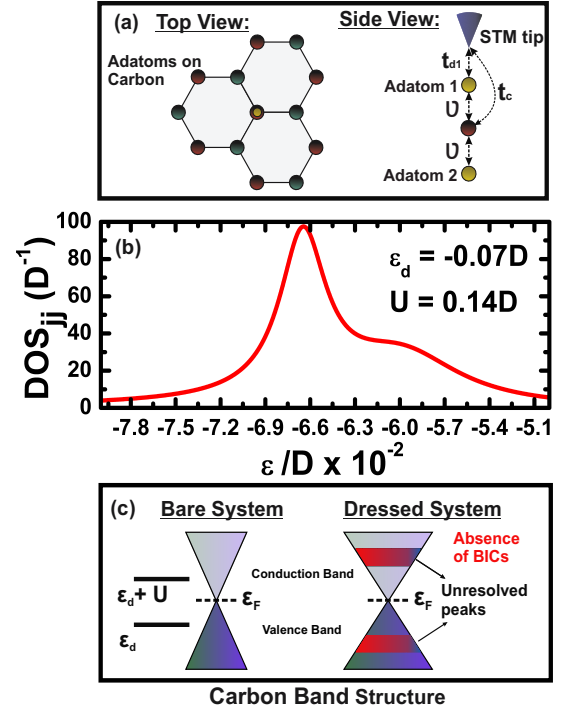


Figure 5. (Color online) (a) Adatoms aligned with one of the carbon atoms. (b)  $\mathcal{E}_d = -0.07D$ ,  $\mathcal{U} = 0.14D$ ,  $\mathcal{V} = 0.14D$ ,  $v_F \approx c/300$  and  $\Delta\mathcal{E} = 0$ :  $DOS_{jj} = DOS_{11} = DOS_{22}$  of the adatoms in which unresolved peaks emerge, thus attesting that BICs can not be formed in such a geometry. (c) Dirac cones persist exhibiting unresolved resonances simultaneously within the valence and conduction bands.

of peaks found in Fig.2(b), four resonances appear within the valence band. Although the condition  $2\mathcal{E}_d + \mathcal{U} = 0$  is not any more satisfied, the underlying Physics remains: BICs emerge due to Fano antiresonances in the mixing term of the LDOS that suppress the corresponding peaks found in the diagonal term (see panels (a), (b) and (c) in which BICs are identified by vertical lines). Panel (d) shows the band structure in such a case.

Fig.5 depicts the analysis of the situation in which the adatoms are aligned with one of the carbon atoms of the lattice as shown in the panel (a). The parameters are the same employed in Fig.2. One can find the expression for the LDOS using the field operator of a carbon atom [26]

$$\Psi_{\text{carbon},\sigma} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_n \int \sqrt{|k|} dk c_{nk\sigma}, \quad (34)$$

instead of the field operator of a phantom atom given by Eq.(9). The resulting LDOS is given by the same expressions of the Eqs.(16) and (18), with only difference that now  $\mathcal{D}_0 \equiv \mathcal{D}_0^{\text{carbon}} = \Omega_0 |\mathcal{E}| / 2\mathcal{N}\pi (\hbar v_F)^2$ ,  $\Delta = \pi \mathcal{D}_0^{\text{carbon}} \mathcal{V}^2$  and

$$\Sigma_{\text{carbon}}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) = \frac{\mathcal{V}^2}{D^2} \mathcal{E} \ln \left| \frac{\mathcal{E}^2}{D^2 - \mathcal{E}^2} \right| - i\Delta \quad (35)$$

stands for the self-energy [7] instead of that found in Eq. (23) for the phantom atom.

Panel (b) shows the DOS for the considered situation. One clearly sees that differently from the case of the phantom atom BICs do not appear, since resolved peaks within  $\text{DOS}_{jj} = \text{DOS}_{11} = \text{DOS}_{22}$  are absent and a couple of broad merged resonances appears instead. To explain such a behavior, let us focusing on the Anderson broadening  $\Delta$ . For the case of a phantom atom  $\Delta \propto |\mathcal{E}|^3$  and as the peaks at  $\mathcal{E} \approx -6.3 \times 10^{-2}D$  and  $\mathcal{E} \approx -5 \times 10^{-2}D$  denoted by (1) and (2) in Fig.2(b) are found nearby the Dirac points ( $\mathcal{E} = 0$ ), they are narrow enough in this region and can be easily resolved. For the case of the collinear alinement of the impurities with one of the carbon atoms  $\Delta \propto |\mathcal{E}|$ , thereby the broadening of the peaks in the vicinity of the Dirac points increases and they become unresolved as seen at the Fig.5(b). Fig.5(c) displays the sketch of the Dirac cones in such a situation.

#### IV. CONCLUSIONS

In summary, we have demonstrated that BICs can appear in a system consisting of a graphene sheet and a

collinear pair of adatoms placed above and below the center of the hexagonal cell, where a fictitious or phantom atom emulates the six carbon atoms of the cell. The effect is due to the destructive Fano interference assisted by Coulomb correlations in the adatoms. We have checked that BICs do not appear if Coulomb interaction is absent or if adatoms are collinear with one of the carbon atoms in the lattice.

#### V. ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the agencies CNPq, CAPES, 2014/14143-0 São Paulo Research Foundation (FAPESP), FP7 IRSES project QOCaN and Rannis project “Bose and Fermi systems for spintronics”. A. C. S. thanks the Nanyang Technological University at Singapore for hospitality.

- 
- [1] K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011).
  - [2] N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010).
  - [3] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
  - [4] T. Eelbo, M. Wasniowska, M. Gyamfi, S. Forti, U. Starke, and R. Wiesendanger, *Phys.Rev.B* **87**, 205443 (2013).
  - [5] T. Eelbo, M. Wasniowska, P. Thakur, M. Gyamfi, B. Sachs, T. O. Wehling, S. Forti, U. Starke, C. Tieg, A. I. Lichtenstein, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 136804 (2013).
  - [6] X. Liu, C. Z. Wang, Y. X. Yao, W. C. Lu, M. Hupalo, M.C. Tringides, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **83**, 235411 (2011).
  - [7] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026805 (2008).
  - [8] B. Uchoa, L. Yang, S.-W.Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 206804 (2009).
  - [9] B. Uchoa, L. Yang, S.-W.Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *New J. Phys.* **16**, 013045 (2014).
  - [10] P. D. Gorman, J. M. Duffy, M. S. Ferreira, and S. R. Power, *Phys. Rev. B* **88**, 085405 (2013).
  - [11] E. Kogan, *Phys. Rev. B* **84**, 115119 (2013).
  - [12] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W. -D. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 053001 (2009).
  - [13] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
  - [14] J. von Neumann and E. Wigner, *Phys. Z.* **30**, 465 (1929).
  - [15] F. H. Stillinger and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* **11**, 446 (1975).
  - [16] C. W. Hsu, B. Zhen, J. Lee, S.-L. Chua, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, *Nature* **499**, 188 (2013).
  - [17] Y. Boretz, G. Ordóñez, S. Tanaka, and T. Petrosky, *Phys. Rev. A* **90**, 023853 (2014).
  - [18] Y. Plotnik, O. Peleg, F. Dreisow, M. Heinrich, S. Nolte, A. Szameit, and M. Segev, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 183901 (2011).
  - [19] A. Crespi, L. Sansoni, G. D. Valle, A. Ciamei, R. Ramponi, F. Sciarrino, P. Mataloni, S. Longhi, and R. Osellame, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 090201 (2015).
  - [20] J.M.-Petit and R.A. Molina, *Phys. Rev. B* **90**, 035434 (2014).
  - [21] G.D. Valle and S. Longhi, *Phys. Rev. B* **89**, 115118 (2014).
  - [22] C. González-Santander, P. A. Orellana, and F. Domínguez-Adame, *Europhys. Lett.* **102**, 17012 (2013).
  - [23] J. W. González, M. Pacheco, L. Rosales, and P. A. Orellana, *Europhys. Lett.* **91**, 66001 (2010).
  - [24] W.-J. Gong, X.-Y. Sui, Y. Wang, G.-D. Yu, and X.-H. Chen, *Nanoscale Research Letters* **8**, 330 (2013).
  - [25] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **281**, 401 (1964).
  - [26] Z.-G. Zhu, K.-H. Ding, and J. Berakdar, *Europhys. Lett.* **90**, 67001 (2010).
  - [27] L. Li, Y.-Y. Ni, Y. Zhong, T.-F. Fang, and H.-G. Luo, *New J. Phys.* **15**, 053018 (2013).
  - [28] C. Hwang, D. A. Siegel, S.-K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, and A. Lanzara, *Sci. Rep.* **2**, 590 (2012).
  - [29] D. A. Siegel, W. Regan, A. V. Fedorov, A. Zettl, and A. Lanzara, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 146802 (2013).

# 4 Estados magnéticos aprisionados ao contínuo do grafeno originados por uma transição de fase quântica

Neste trabalho, estudamos teoricamente os efeitos do acoplamento não-local de um par de átomos adsorvidos colineares a um plano de grafeno e alinhados a um átomo de carbono da rede. Tal arranjo está esquematizado na figura 4.1. Nesta geometria verificamos que o sistema pode sofrer uma transição de fase quântica (QPT: quantum phase transition) para um estado que apresenta BICs magnetizados. Tal transição ocorre quando os átomos estão acoplados simultaneamente ao átomo de carbono (localizado entre eles) e aos seus primeiros vizinhos (acoplamento não-local).

O fenômeno observado é uma consequência do comportamento particular da LDOS  $\mathcal{D}_0$  em função da energia  $\varepsilon$  na vizinhança do ponto de Dirac.  $\mathcal{D}_0$  é proporcional ao pseudogap  $\Delta$  [44,45]. A formação de BICs magnéticos se torna possível apenas quando  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ , similar à transição reportada na referência [44], onde um sistema formado por um par de pontos quânticos acoplados a terminais metálicos pode ser ajustado para criar um pseudogap em sua LDOS e então acessar um ponto crítico quântico que separa as fases Kondo e não-Kondo. A transição de fase quântica reportada aqui é controlada por um fator de interferência Fano  $q_0$ , o qual pode ser considerado como o parâmetro de controle natural do sistema. Ele pode ser ajustado, mudando a inclinação dos cones de Dirac na estrutura de bandas do grafeno (veja figura 4.1(b)). Os BICs magnéticos aparecem em um regime onde a dependência do pseudogap é quadrática ( $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ ) e o fator de Fano  $q_0$  se encontra entre dois limites críticos ( $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ ). Fora desse regime, temos dependência mista  $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$  para  $q_0 < q_{c1}$ , ou a dependência cúbica  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  para  $q_0 > q_{c2}$ , a qual leva à formação de BICs spin degenerados. A transição em direção a estados com BICs magnéticos é desencadeada devido ao surgimento de um campo ferromagnético de troca intrínseco efetivo  $\mathcal{J}^{\text{exch}}$  entre os átomos adsorvidos e mediada pelo grafeno.

## 4.1 Particularidades do modelo

Com o objetivo de modelar teoricamente o sistema ilustrado na figura 4.1, empregamos o modelo de Anderson tratado no quadro da aproximação Hubbard I desenvolvido no

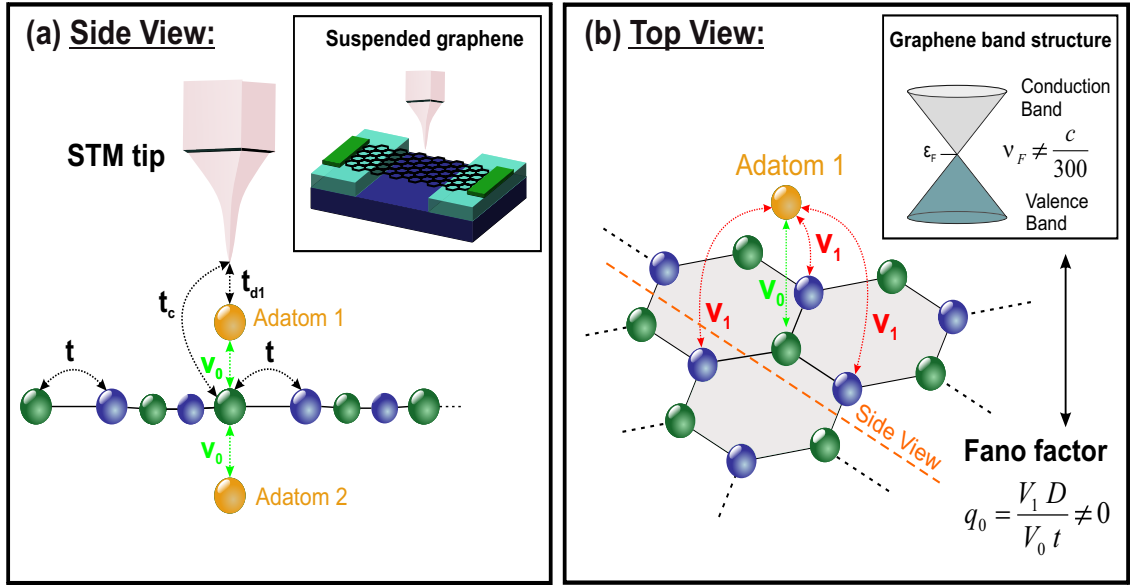


Figura 4.1: (a) Visão lateral: dois átomos adsorvidos colineares a um átomo de carbono do grafeno, e localizados exatamente abaixo da ponta do STM. (b) Visão do topo: os átomos estão acoplados a um átomo de carbono exatamente entre eles e aos seus segundos vizinhos. A intensidade relativa desses acoplamentos define o fator de interferência Fano  $q_0$ , que desempenha o papel de um parâmetro de controle natural do sistema. Ele pode ser ajustado controlando a inclinação dos cones de Dirac na estrutura de bandas do grafeno.

capítulo 1. A adsorção das impurezas ao plano de grafeno é realizada via o acoplamento

$$\mathcal{V}_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0 \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}\right) \quad (4.1)$$

em que

$$q_0 = \frac{v_1 D}{v_0 t} \quad (4.2)$$

é o fator de interferência Fano definido segundo os resultados da referência [46]. O parâmetro  $t$  representa o acoplamento entre os átomos de carbono no grafeno,  $v_0$  e  $v_1$  as hibridizações grafeno-impurezas conforme representado na figura 4.1, e  $D = 7eV$  denota a semi-largura de banda para  $v_F \sim c/300$ . O parâmetro  $q_0$  pode ser ajustado pela variação de  $v_F$ , o qual está presente na definição de  $t = \frac{2\hbar}{3a} v_F$  [3] e  $\frac{v_1 D}{v_0}$ . O ajuste experimental de  $v_F$  pode ser realizado pela modificação da concentração dos portadores de carga no grafeno suspenso [39].

A situação  $q_0 = 0$  corresponde ao limite em que os átomos adsorvidos estão acoplados localmente a um único átomo de carbono (acoplamento local). O caso  $q_0 \neq 0$ , denota o acoplamento não-local, situação em que os átomos adsorvidos também estão acoplados

aos três segundos vizinhos de carbono.

Nessa geometria, o parâmetro  $M_k$  será definido por

$$M_k = 1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}. \quad (4.3)$$

Assim, o operador de campo da equação 1.26 se torna

$$\Psi_\sigma(\mathbf{R} = 0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \sqrt{|k|} \left(1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}\right) dk c_{sk\sigma}. \quad (4.4)$$

Com o acoplamento não-local, a LDOS  $\mathcal{D}_0$  medida pela ponta do STM será

$$\mathcal{D}_0 = \frac{|\varepsilon|}{D^2} \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2, \quad (4.5)$$

e a auto-energia definida pela equação 1.46 adquire o seguinte formato

$$\begin{aligned} \Sigma_{jj} &= \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_k \mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = -\frac{v_0^2}{D^2} \varepsilon \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2 \ln \left| \frac{D^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right| \\ &+ \frac{v_0^2}{D} q_0 \left(2 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right) - i\Delta \end{aligned} \quad (4.6)$$

Sua parte imaginária  $\Delta$  define o parâmetro de Anderson, que é proporcional a razão de espalhamento das quasi-partículas, a qual também é chamada de pseudogap. Essa, por sua vez, é proporcional à LDOS do hospedeiro  $\mathcal{D}_0$ , dado pela equação (4.5),  $\Delta = \pi v_0^2 \mathcal{D}_0$  [44,45]. Assim podemos escrever

$$\Delta = \frac{\pi v_0^2}{D^2} |\varepsilon| \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2, \quad (4.7)$$

o qual depende do fator de Fano  $q_0$ . É válido notar que a contribuição energética ao pseudogap pode ser linear, quadrática ou cúbica. Como será discutido na próxima seção, quando o pseudogap se torna quadrático e  $q_0$  se encontra no intervalo entre os pontos críticos  $q_{c1}$  and  $q_{c2}$ , o cálculo auto-consistente da equação 1.54 revela um intervalo de soluções magnéticas em que  $\langle n_{d\uparrow} \rangle \neq \langle n_{d\downarrow} \rangle$ . Fora dessa região magnética, para diferentes dependências do pseudogap ( $\Delta \propto |\varepsilon|$ ,  $|\varepsilon|^2$  para  $q_0 < q_{c1}$  e  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  para  $q_0 > q_{c2}$ ), a equação 1.54 não apresenta soluções magnéticas, portanto  $\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle$ .

Em nossas simulações, adotamos  $T = 0$  e o seguinte conjunto de parâmetros:  $\varepsilon_{jd} = \varepsilon_d = -0.07D$ , que é praticável no grafeno suspenso, e  $\mathcal{U} = v_0 = -2\varepsilon_d$  [39]. Além disso, para evitar que os BICs decaiam para o contínuo, usamos a razão  $t_{d1}/t_c = 0$ . Para detectarmos experimentalmente os BICs, basta tomarmos o caso contrário que induziremos o decaimento dos BICs e, conseqüentemente, o aparecimento de um quasi-BIC na curva da LDOS [27].

## 4.2 Discussão e conclusão

Neste arranjo, observamos que o acoplamento não-local de um par de impurezas a um plano de grafeno leva à formação de estados magnéticos que estão presos ao contínuo do hospedeiro, tal magnetização é desencadeada por uma transição de fase quântica que é controlada por um fator de interferência Fano. Soluções magnéticas são possíveis quando ocupações eletrônicas por spin são distintas. Nesse sistema uma magnetização emerge quando o pseudogap apresenta uma dependência quadrática com a energia, enquanto que as regiões que não possuem soluções magnéticas, correspondentes a baixos ou altos valores de  $q_0$ , são separadas por um limite magnético central, delimitado pelos valores críticos  $q_{c1}$  e  $q_{c2}$ . Nos pontos críticos, uma variação abrupta na ocupação aponta a existência de uma QPT associada ao grau de liberdade de spin.

A novidade devido ao acoplamento não-local entre o grafeno e os adatoms colineares, no limite  $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ , está na possibilidade de controlar o spin dos elétrons que irão permanecer presos nos BICs dos átomos adsorvidos. Isto é, os estados que permanecem ligados tornam-se magnetizados. Tal característica torna este sistema interessante para a emergente spintrônica baseada em grafeno [47]: um filtro de spins de BICs pode vir a ser uma aplicação factível. Devo ressaltar que fora dos limites críticos, somente BICs spin-degenerados são observados.

Os BICs magnéticos reportados aqui são desencadeados por uma QPT. Nas simulações, a variação de  $q_0$  em valores abaixo do ponto crítico  $q_{c1} \approx 1.1766$  desloca igualmente a posição dos picos correspondentes as componentes opostas de spin, acima do valor crítico ocorre uma separação abrupta das componentes de spin, o que indica que o sistema sofre uma QPT. A separação abrupta das componentes de spin está diretamente relacionada a magnetização observada nas ocupações. Além disso, quando o fator de Fano  $q_0$  cruza o segundo valor crítico  $q_{c2}$  o sistema volta a ser spin-degenerado e passa a se comportar conforme a primeira geometria do aparato discutido no capítulo anterior, regime no qual a dependência do pseudogap é cúbica  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$ .

Uma transição similar, que surge devido uma dependência quadrática do pseudogap  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$  e associada a quebra da degenerescência de spin, foi discutida na referência [44], onde um sistema constituído por um par de pontos quânticos acoplados a terminais metálicos foi estudado. Em relação a esse arranjo, ressaltamos que o pseudogap quadrático ( $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ ) surge somente após um mapeamento, sob algumas restrições, do hamiltoniano original em um modelo efetivo. Já em nosso sistema com o grafeno, esta dependência, que leva à QPT, aparece naturalmente no pseudogap da equação (4.7), que abrange não apenas o regime quadrático, mas também, comportamentos linear e cúbico ( $|\varepsilon|$  e  $|\varepsilon|^3$ ), como resultado do acoplamento não-local impureza-grafeno. Esses regimes se tornam acessíveis por meio do controle do fator de Fano  $q_0$ , alcançado pela manipulação da velocidade de Fermi [39]. Além disso, o regime de acoplamento não-local aprimora a simulação da

realidade experimental, uma vez que o regime local, que já foi amplamente empregado, trata um caso idealizado e esconde completamente a QPT reportada aqui.

No regime em que o fator de Fano está compreendido entre os pontos críticos,  $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ , a quantidade  $\text{Re}(\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} - \Sigma) \equiv \mathcal{J}^{\text{exch}}$ , extraída da equação 1.63, desempenha o papel de um desdobramento Zeeman nos níveis  $\varepsilon_d$  dos átomos adsorvidos. Esta renormalização dos níveis surge devido a uma interação de troca  $\mathcal{J}^{\text{exch}}$  entre as impurezas e intermediada pelo grafeno. Seu comportamento é governado pelo fator de Fano  $q_0$ , que é um parâmetro de controle natural do sistema, que conduz o aparato a uma QPT. Note que o campo de troca varia de forma descontínua com o fator de Fano, já que ele varia abruptamente em  $q_0 = q_{c2} \approx 1.3582$ . Nas simulações, verificamos que as impurezas 1 e 2 se magnetizam igualmente, portanto, o acoplamento entre elas é ferromagnético.

Em síntese, propusemos um sistema composto por um plano de grafeno hospedando duas impurezas colineares a um átomo de carbono de sua célula hexagonal. Tal arranjo exhibe estados magnéticos que permanecem ligados ao contínuo de estados delocalizados, os quais, chamamos de BICs magnéticos. Esta magnetização surge devido uma transição de fase quântica que é desencadeada quando o pseudogap varia de forma parabólica com a energia,  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ . Esta transição é controlada por um parâmetro de interferência Fano, que pode ser ajustado pela variação da inclinação dos cones de Dirac na estrutura de bandas do grafeno.

## 4.3 Artigo publicado

O seguinte trabalho em anexo foi publicado em dezembro de 2015 no Physical Review B (PRB 92, 245107 (2015)).



# Quantum phase transition triggering magnetic BICs in graphene

L. H. Guessi<sup>1</sup>, Y. Marques<sup>2</sup>, R. S. Machado<sup>2</sup>, K. Kristinsson<sup>3</sup>,

L. S. Ricco<sup>2</sup>, I. A. Shelykh<sup>3,4,5</sup>, M. S. Figueira<sup>6</sup>, M. de Souza<sup>1,\*</sup> and A. C. Seridonio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil

<sup>3</sup>Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University 637371, Singapore

<sup>4</sup>Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland

<sup>5</sup>ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia

<sup>6</sup>Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-340, Niterói, RJ, Brazil

Graphene hosting a pair of collinear adatoms in the phantom atom configuration has density of states vanishing in the vicinity of the Dirac point which can be described in terms of the pseudogap scaling as cube of the energy,  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  which leads to the appearance of spin-degenerate bound states in the continuum (BICs) [Phys. Rev. B **92**, 045409 (2015)]. In the case when adatoms are locally coupled to a single carbon atom the pseudogap scales linearly with energy, which prevents the formation of BICs. Here, we explore the effects of non-local coupling characterized by the Fano factor of interference  $q_0$ , tunable by changing the slope of the Dirac cones in the graphene band-structure. We demonstrate that three distinct regimes can be identified: i) for  $q_0 < q_{c1}$  (critical point) a mixed pseudogap  $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$  appears yielding a phase with spin-degenerate BICs; ii) near  $q_0 = q_{c1}$  when  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$  the system undergoes a quantum phase transition (QPT) in which the new phase is characterized by magnetic BICs and iii) at a second critical value  $q_0 > q_{c2}$  the cubic scaling of the pseudogap with energy  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  characteristic to the phantom atom configuration is restored and the phase with non-magnetic BICs is recovered. The phase with magnetic BICs can be described in terms of an effective intrinsic exchange field of ferromagnetic nature between the adatoms mediated by graphene monolayer. We thus propose a new type of QPT resulting from the competition between two ground states, respectively characterized by spin-degenerate and magnetic BICs.

PACS numbers: 72.80.Vp, 07.79.Cz, 72.10.Fk

## I. INTRODUCTION

Graphene-based systems are promising candidates for the detection of the so-called bound states in the continuum (BICs)<sup>1,2</sup>. BICs were first theoretically predicted by von Neumann and Wigner in 1929<sup>3</sup> as quantum states with localized square-integrable wave functions, but having energies within the continuum of delocalized states. The electrons within BICs do not decay into the system continuum, thus these states should be invisible in transport experiments.

The subject experienced revival after the work of Stillinger and Herrick in 1975<sup>4</sup>. Since then, BICs were predicted to appear in a variety of electronic, optical and photonic systems<sup>1,5,6</sup>. In these systems, effects of Fano interference<sup>7</sup> were proposed as the underlying mechanism for the emergence of BICs and their possible experimental observation. In particular, we recently proposed that BICs can be observed in the system of graphene with two collinear adatoms in the phantom atom configuration<sup>1</sup>.

In this work, we show that the setup outlined in Fig.1 for suspended graphene can undergo a quantum phase transition (QPT) into the state with magnetic BICs if non-local graphene-adatom couplings are taken into account. The phenomenon is a consequence of the particular scaling of the local density of states (LDOS)  $\mathcal{D}_0$  on energy  $\varepsilon$  in the vicinity of the Dirac point. The latter is proportional to the quantity known as *pseudogap*  $\Delta$ , related to the intensity of the scattering near the Fermi

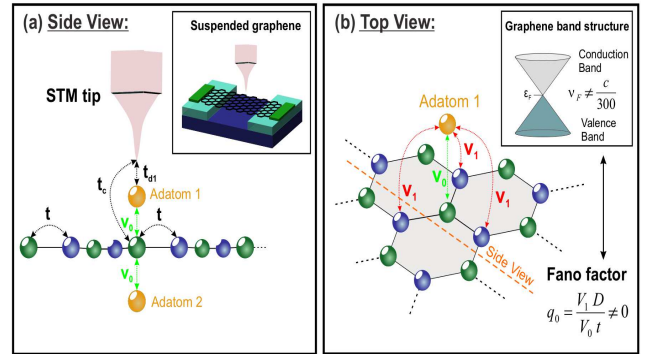


Figure 1. (Color online) (a) Side view: two adatoms labeled by 1 (upper) and 2 (lower) placed collinear to a carbon atom beneath an STM tip in suspended graphene (inset) (b) Top view: the adatoms are coupled to the carbon atom beneath them and its nearest neighbors. The relative strength of these couplings define the Fano factor of interference  $q_0$  playing the role of the natural control parameter of the system. It can be tuned by varying the slope of the Dirac cones in the graphene band-structure (inset).

energy<sup>8,9</sup>. Formation of the magnetic BICs becomes possible only if  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$  similar to the transition reported in Ref. [8] for a pair of quantum dots coupled to metallic leads.

The QPT reported here is driven by a Fano factor

of interference  $q_0$  which can be thus considered as the natural control parameter of the system. It can be tuned by changing the slope of the Dirac cones in the graphene band-structure (see Fig.1(b)). The magnetic BICs appear within the region inside the critical boundaries  $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ , where the dominant scaling law for the pseudogap is quadratic ( $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ ). Outside this region, the mixed scaling  $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$  for  $q_0 < q_{c1}$  or cubic scaling  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  for  $q_0 > q_{c2}$ , leads to the formation of spin-degenerate BICs. The transition towards the magnetic BIC state is triggered due to the onset of the effective intrinsic ferromagnetic exchange field  $\mathcal{J}^{\text{exch}}$  between the adatoms mediated by the graphene monolayer.

## II. THE MODEL

To give a theoretical description of the setup plotted in Fig.1, we use the model based on the Anderson Hamiltonian<sup>10,11</sup>:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2D} = & \sum_{s\sigma} \int dk (\hbar v_F k) c_{sk\sigma}^\dagger c_{sk\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{jd} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\ & + \mathcal{U} \sum_j n_{d_j\uparrow} n_{d_j\downarrow} + \sum_{j\sigma} \int dk \mathcal{V}_k (c_{sk\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \text{H.c.}), \end{aligned} \quad (1)$$

with  $v_F$  being Fermi velocity. The graphene monolayer is described by operators  $c_{sk\sigma}^\dagger$  ( $c_{sk\sigma}$ ) for creation (annihilation) of electrons in quantum states labeled by the wave number  $k$ , spin  $\sigma$  and valley index  $s = 1, 2$ . For the adatoms,  $d_{j\sigma}^\dagger$  ( $d_{j\sigma}$ ) creates (annihilates) an electron with spin  $\sigma$  with energy  $\varepsilon_{jd}$ , where  $j = 1, 2$  correspond to the upper and lower adatoms, respectively. The third term in Eq.(1) accounts for the on-site Coulomb interaction  $\mathcal{U}$ , with  $n_{d_j\sigma} = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ . Finally, the last term mixes the graphene and the levels  $\varepsilon_{jd}$ , wherein H.c. gives the Hermitian conjugate of the first part. This mixing is characterized by the coupling  $\mathcal{V}_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} v_0 (1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D})$ , where  $\mathcal{N}$  is the number of conduction states,  $\Omega_0$  denotes the unit cell area, and

$$q_0 = \frac{v_1 D}{v_0 t} \quad (2)$$

is the Fano factor of interference defined according to the results of Ref.[12]. The parameter  $t$  stands for the coupling strength between carbon atoms, while  $v_0$  and  $v_1$  represent the host-adatom hybridizations outlined in Fig.1 and  $D = 7\text{eV}$  denotes the band-edge for  $v_F \sim c/300$ . The Fano factor  $q_0$  can be tuned assisted by a variation of  $v_F$ , which enters into  $t = \frac{2\hbar}{3a} v_F^{13}$  and  $\frac{v_1 D}{v_0}$ . The experimental tuning of  $v_F$  can be achieved, for instance, by means of modifying the carrier concentration in suspended graphene<sup>14</sup> [inset of Fig.1(a)].

The situation  $q_0 = 0$  corresponds to the scenario in which collinear adatoms are locally side-coupled to a

single carbon atom (local coupling regime). Otherwise,  $q_0 \neq 0$  denotes the hybridization of the adatoms with the three second neighbors of carbons as depicted in Fig.1 (non-local coupling).

To analyze the transport properties of the geometry we consider and look for the existence of the BICs, we should focus on the local density of states of the host (LDOS) and those corresponding for the adatoms (DOS). The former defines the conductance of the device at zero temperature  $T = 0^1$ :

$$G \sim \frac{e^2}{h} \Gamma_{\text{tip}} \text{LDOS}, \quad (3)$$

with  $\Gamma_{\text{tip}} = \pi t_c^2 \rho_{\text{tip}}$ ,  $\rho_{\text{tip}}$  as the STM tip density of states.

To obtain the value of LDOS probed by the STM tip of Fig.1, we should consider the tunneling Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{tun}} = t_c \sum_{\sigma} \psi_{\text{tip},\sigma}^\dagger \Psi_{\sigma} + \text{H.c.}, \quad (4)$$

where  $\psi_{\text{tip},\sigma}$  and  $\Psi_{\sigma}$  are respectively fermionic operators for the edge site of the STM tip and

$$\Psi_{\sigma} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \sqrt{|k|} (1 - q_0 \frac{\hbar v_F k}{D}) dk c_{sk\sigma} + \frac{t_{d_1}}{t_c} d_{1\sigma} \quad (5)$$

is the field operator accounting for the quantum state of the graphene site placed right beneath the tip with hopping terms ( $t_{d_1}$  and  $t_c$ ), cf. Fig.1. LDOS then can be computed as

$$\text{LDOS} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \text{Im}[\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)] = 2\mathcal{D}_0 + \sum_{sjl} \Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}, \quad (6)$$

where  $\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma}(\varepsilon^+)$  is the time Fourier transform of the Green's function

$$\mathcal{G}_{\sigma} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D} [\Psi_{\sigma}(\tau), \Psi_{\sigma}^\dagger(0)]_+\} \quad (7)$$

and

$$\mathcal{D}_0 = \frac{|\varepsilon|}{D^2} (1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D})^2 \quad (8)$$

is the graphene DOS,  $\Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}$  stands for the part induced by the adatoms (see detailed derivation for it in the Appendix).

It is worth mentioning that  $\Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}$  for  $j \neq l$  represents electronic waves of a given spin  $\sigma$  that travel forth and back between the upper and lower adatoms showed in Fig.1(a), which for a specific energy  $\varepsilon$ , become phase shifted by  $\pi$  (Fano dip) with respect to the waves scattered by the adatoms, which are described by  $\Delta \text{LDOS}_{jj\sigma}$ . As discussed in Ref.[1], such scattering process then provides a mechanism of the emergence of BICs. This effect can be captured in the detailed derivation of LDOS appearing in the Appendix.

According to the Appendix, the evaluation of  $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$  depends on the Green's functions  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}$  ( $j = 1, 2$  and  $l = 1, 2$ ) for the adatoms. Additionally, to perceive the BICs emergence in our system, we should know the density of states  $\text{DOS}_{jj}^\sigma$  of these adatoms, which are determined as follows:

$$\text{DOS}_{jj}^\sigma = -\frac{1}{\pi}\text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}). \quad (9)$$

Thus both  $\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma}$  and  $\text{DOS}_{jj}^\sigma$  can be found by employing the Hubbard I approach<sup>15</sup> at  $T = 0$ , since the determined Hubbard bands match with those obtained via the Numerical Renormalization Group, in particular, for graphene with a single adatom<sup>16</sup>. As a result, we can safely extrapolate the Hubbard I method to our graphene system. We start employing the equation-of-motion method to a single particle retarded Green's function of an adatom in time domain  $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[d_{l\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}$ , where  $\theta(\tau)$  is the Heaviside function,  $\varrho_{2\text{D}}$  is the density matrix of the system described by the Hamiltonian of Eq.(1) and  $[\dots, \dots]_+$  is the anticommutator between operators taken in the Heisenberg picture. Performing elementary algebra one obtains in the energy domain:

$$(\varepsilon^+ - \varepsilon_{ld})\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = \delta_{lj} + \Sigma \sum_{\bar{l}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{\bar{l}\sigma}d_{j\sigma}} + U\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_1\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}, \quad (10)$$

where  $\varepsilon^+ = \varepsilon + i0^+$  and

$$\Sigma = \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_k \mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = -\frac{v_0^2}{D^2} \varepsilon (1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D})^2 \ln \left| \frac{D^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right| + \frac{v_0^2}{D} q_0 (2 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}) - i\Delta \quad (11)$$

is the self-energy. Its imaginary part  $\Delta$  is proportional to the scattering rate of the quasiparticles and is known as pseudogap. The latter is proportional to the local density of states of the host  $\mathcal{D}_0$  given by Eq.(8), i.e.,  $\Delta = \pi v_0^2 \mathcal{D}_0$ <sup>8,9</sup>. Thus

$$\Delta = \frac{\pi v_0^2}{D^2} |\varepsilon| (1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D})^2, \quad (12)$$

which depending on the value of the Fano parameter, the main contribution to the pseudogap can be linear, cubic or quadratic. As we will see in the discussion section, the latter situation is of particular interest, since magnetic BICs are formed in this case.

In Eq.(10)  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_1\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$  is a two particle Green's function composed by four fermionic operators, obtained from the time Fourier transform of  $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_1\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[d_{l\sigma}(\tau) n_{d_1\bar{\sigma}}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}$ , with  $n_{d_1\bar{\sigma}} = d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}$  and spin  $\bar{\sigma}$  (opposite to  $\sigma$ ). Thus we first calculate the time derivative of  $\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{d_1\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$  and then its time

Fourier transform, which leads to

$$(\varepsilon^+ - \varepsilon_{ld} - U)\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_1\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = \delta_{lj} \langle n_{d_1\bar{\sigma}} \rangle + \sum_s \int dk \mathcal{V}_k (\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s k \sigma} d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} - \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s k \bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s k \bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}}), \quad (13)$$

expressed in terms of new Green's functions of the same order of  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{d_1\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$  and the occupation number  $\langle n_{d_1\bar{\sigma}} \rangle$  determined by

$$\langle n_{d_1\bar{\sigma}} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\varepsilon_F=0} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{1\bar{\sigma}}d_{1\bar{\sigma}}}) d\varepsilon. \quad (14)$$

We highlight that for the quadratic pseudogap, the self-consistent evaluation of the Eq.(14) reveals a range of magnetic solutions with  $\langle n_{d_1\uparrow} \rangle \neq \langle n_{d_1\downarrow} \rangle$  for the values of  $q_0$ , lying in the range between two critical points  $q_{c1}$  and  $q_{c2}$ . Outside the magnetic region, i.e., for different scalings of the pseudogap ( $\Delta \propto |\varepsilon|, |\varepsilon|^2$  for  $q_0 < q_{c1}$  and  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  for  $q_0 > q_{c2}$ ), Eq.(14) has non-magnetic solutions with  $\langle n_{d_1\uparrow} \rangle = \langle n_{d_1\downarrow} \rangle$  only. This point will be addressed in detail in Sec.III of the paper (see in particular Fig.2).

Furthermore, by employing the Hubbard I approximation, we decouple the Green's functions in the right-hand side of Eq.(13) as performed in Ref.[1]. This procedure enables us to solve the system of Green's functions within Eq.(10), leading to  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^\sigma}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma_{jj}^\sigma}$ , where  $\lambda_j^\sigma = (1 + \frac{U \langle n_{d_1\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - U - \Sigma})$ , and:

$$\tilde{\Sigma}_{jj}^{\bar{\sigma}} = \Sigma + \lambda_j^{\bar{\sigma}} \lambda_j^{\bar{\sigma}} \frac{\Sigma^2}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma} \quad (15)$$

is the total self-energy, with  $\bar{j} = 2, 1$  respectively for  $j = 1, 2$  in order to identify distinct adatoms and  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}} = \frac{\lambda_j^{\bar{\sigma}} \Sigma \tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{j\sigma}}}{\varepsilon - \varepsilon_{jd} - \Sigma}$  are mixed Green's functions.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In the simulations we adopt  $T = 0$  and the set of parameters<sup>1</sup>:  $\varepsilon_{jd} = \varepsilon_d = -0.07D$ , which is feasible in suspended graphene (inset of Fig.1(a))<sup>14</sup> and  $U = v_0 = -2\varepsilon_d$ . Additionally, to avoid that BICs decay into the continuum, we use  $t_{d_1}/t_c = 0$ , otherwise it leads to experimental detection of BICs by means of the so-called quasi-BICs<sup>1</sup>.

In Fig. 2 three distinct regions in the occupation numbers of Eq.(14) for  $j = 1, 2$  appear identified by their corresponding pseudogaps  $\Delta$  [Eq.(12)]: the non-magnetic regions corresponding to small or big Fano factors appear to be divided by a magnetic central domain delimited by the critical values  $q_{c1}$  and  $q_{c2}$ . At critical values, abrupt jumps in the occupation numbers point out the existence

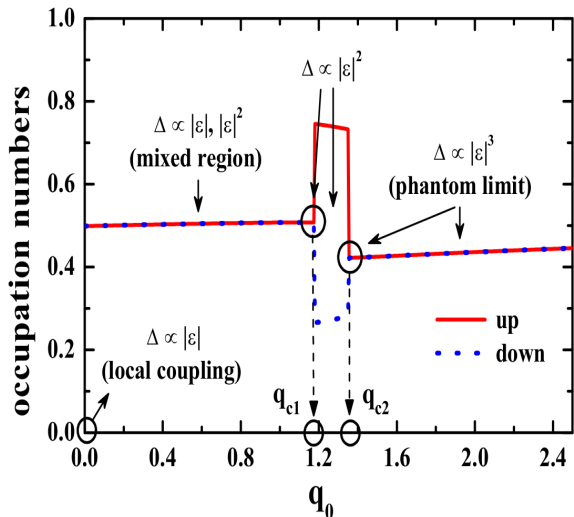


Figure 2. (Color online) Occupation numbers given by Eq.(14) for spin-up and spin-down states of the adatoms as a function of  $q_0$ .

of a QPT connected with the spin degree of freedom. Panel (a) of Fig. 3 presents the DOS corresponding to the regime  $q_0 = 0.8 < q_{c1}$  where one can clearly see resolved and spin-degenerate peaks in Eq. (9) for the  $DOS_{jj}^\sigma$ . In Fig. 3(b) spin-polarized peaks emerge when the Fano factor is placed within the boundaries  $q_{c1} < q_0 = 1.2 < q_{c2}$ , while in panel (c) the case of  $q_0 = 2.0$  corresponds to the limit of the phantom atom considered in detail in Ref.[1] for which spin degeneracy is recovered.

To demonstrate that the system possesses BICs, we compare the density of states  $DOS_{jj}^\sigma$  for adatoms shown in Fig.3 with the host local density of states  $\Delta LDOS_{jj\sigma}$  depicted at Fig.4. As one can see, both quantities reveal pronounced peaks (resonant states) placed at the same positions. Particularly in panels (a) and (b) of Fig. 4 with  $q_0 = 0.8$ , we observe as aftermath of Eq.(A.13), degenerate spin-up and down components for the Fano dips of  $\Delta LDOS_{jl\sigma}$  ( $l \neq j$ ) interfering destructively with the peaks found in  $\Delta LDOS_{jj\sigma}$ . As this interference is completely perfect, BICs emerge at the positions marked by vertical lines crossing panels (a), (b) and (c) of this figure. In panel (c) of the same figure, the total LDOS of Eq. (6) reveals absence of peaks at those places in which such a destructive interference occurs within panels (a) and (b). The aforementioned positions without peaks in Fig. 4(c) thereby give rise to BICs: the total LDOS that determines the conductance does not catch the same peaks found in Fig. 3(a) for the adatoms. Thus the aforementioned invisibility of such resonant states points out that electrons with opposite spins stay equally trapped within these adatoms when  $q_0 < q_{c1}$  and the pseudogap scales as  $\Delta \propto |\epsilon|, |\epsilon|^2$ .

Panels (a), (b) and (c) of Fig. 5 correspond to the case  $q_{c1} < q_0 = 1.2 < q_{c2}$  where magnetic solutions become possible, since the pseudogap is ruled by  $\Delta \propto |\epsilon|^2$ . The

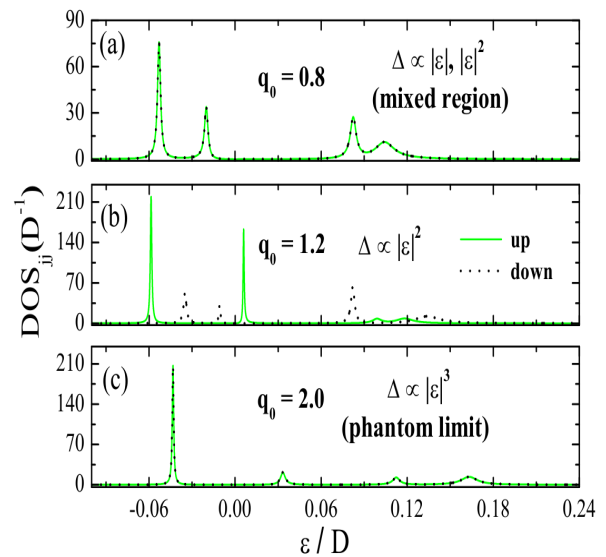


Figure 3. (Color online) (a) DOS for the case  $q_0 < q_{c1}$ . Well resolved spin degenerate peaks are clearly visible. (b) DOS for the case  $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$  with break of spin degeneracy. (c) DOS for the case  $q_0 > q_{c2}$  when spin degeneracy is recovered.

position of magnetic BICs is denoted by vertical dashed lines. Consequently, in the domain  $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ , the novelty due to a non-local coupling between graphene and collinear adatoms lies on the possibility of tuning the spin of the electrons trapped in the BICs of the adatoms. Such a feature yields an emerging *based suspended graphene spintronics*, in which a spin-filter of BICs rises as a feasible application. Outside the critical domain, just spin-degenerate BICs exist.

Let us now present the physical arguments that elucidate the emergence of the reported magnetic BICs, which is indeed triggered by a QPT. Similar QPT appearing due to the quadratic scaling of the pseudogap  $\Delta \propto |\epsilon|^2$  and related breaking of the spin-degeneracy was discussed in Ref. [8], where a double dot system was explored. In regard of this dot setup, we highlight that the pseudogap  $\Delta \propto |\epsilon|^2$  is only revealed to be present after performing a mapping of the original Hamiltonian into an effective model, in particular, under restricted constraints. On the other hand, we demonstrate that graphene emerges as the natural platform wherein the pseudogap of Eq.(12) includes not only the regime  $|\epsilon|^2$ , but also  $|\epsilon|, |\epsilon|^2$  and  $|\epsilon|^3$ , just due to the non-local adatom-graphene coupling. These regimes are accessible by means of the tuning of the Fano factor  $q_0$ , which here is proposed to be practicable by developing the Fermi velocity engineering<sup>14</sup>. Moreover, the non-local coupling assumption improves the emulation of the experimental reality, since the standard case of local coupling regime, which is widely employed in the literature, is indeed ideal and hides completely the reported QPT.

Fig.6 illustrates how spin-resolved DOS of the adatoms

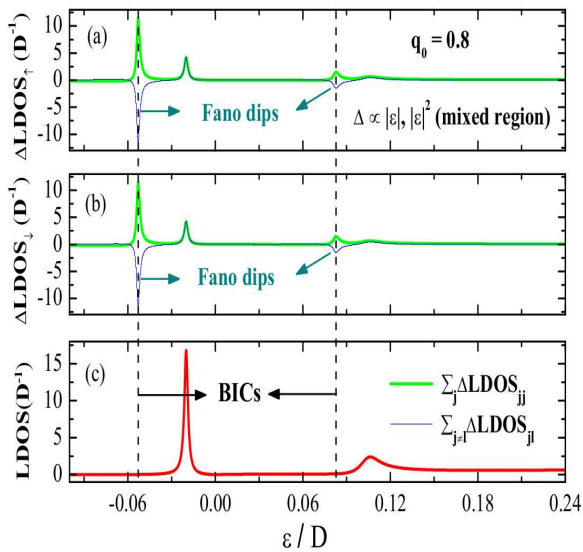


Figure 4. (Color online) Host local density of states corresponding to the cases of non-magnetic BICs (panels (a), (b), and (c)). BICs appear when a peak in  $\Sigma_j \Delta \text{LDOS}_{jj\sigma}$  is fully compensated by a Fano dip in  $\Sigma_{j \neq l} \Delta \text{LDOS}_{jl\sigma}$ . Positions of BICs are marked by vertical dashed lines. Panels (a) and (b) correspond to spin resolved  $\Delta \text{LDOS}$ . Lower panel (c) corresponds to total LDOS defining the conductance.

depend on the Fano parameter. The variation of  $q_0$  in the wide range below the critical value  $q_{c1} \approx 1.1766$  shifts the position of the peaks corresponding to opposite spin components equally, as it is shown in the upper panel. However, above the critical value the spin splitting abruptly appears as it is shown at the lower panel of the figure, which clearly indicates that the system undergoes a QPT. The abrupt appearance of the spin splitting is intimately connected with the step-like behavior observed in the occupation numbers shown in Fig. 2. Note that the increase of the Fano factor above the second critical value  $q_{c2}$  leads to the recovering of the spin-degeneracy as the regime of the phantom atom with cubic scaling of the pseudogap  $\Delta \propto |\varepsilon|^3$  is achieved.

Within the critical boundaries  $q_{c1} < q_0 < q_{c2}$ , the quantity  $\text{Re}(\tilde{\Sigma}_{jj}^{\sigma} - \Sigma) \equiv \mathcal{J}^{\text{exch}}$  from Eq.(15) plays the role of a Zeeman-like splitting of the levels  $\varepsilon_d$  in the adatoms. This splitting arises from an intrinsic exchange field  $\mathcal{J}^{\text{exch}}$  between the adatoms intermediated by the graphene monolayer. Its value is ruled by the system natural control parameter, namely the Fano factor  $q_0$ , which drives the graphene system towards a QPT. As the upper and lower adatoms magnetize equally, cf. Fig. 2, the coupling between them is revealed as ferromagnetic. Note that the dependence of the effective field on the Fano parameter is non-monotonous: it drops abruptly when  $q_0 = q_{c2} \approx 1.3582$ .

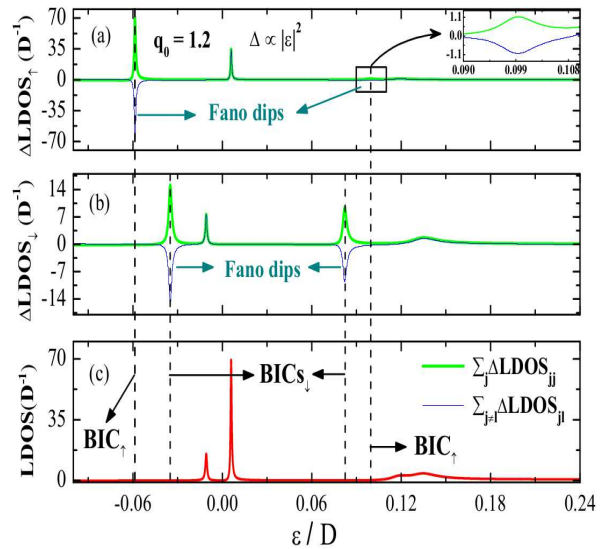


Figure 5. (Color online) Host local density of states corresponding to the cases of magnetic BICs (panels (a), (b), and (c)).

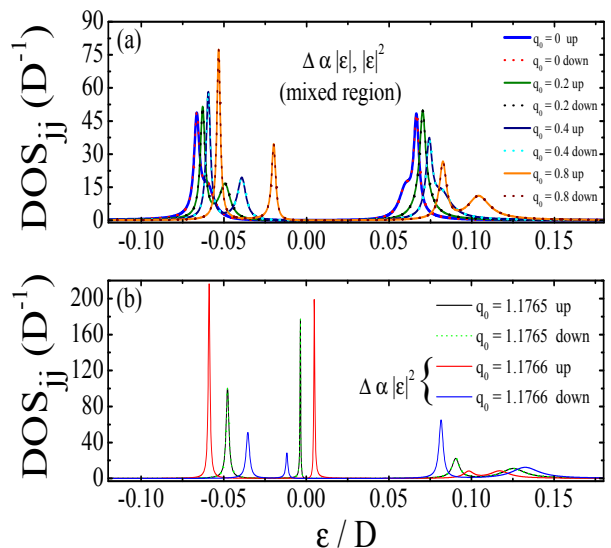


Figure 6. (Color online) (a) Spin-degenerate crossover from merged peaks of Eq.(9) for the adatoms DOS towards to resolved peaks. (b) QPT due to an abrupt spin-splitting of the peaks.

#### IV. CONCLUSIONS

In summary, we have proposed a setup based on graphene-adatom system in which magnetic BICs are triggered by a quantum phase transition in the region of the quadratic scaling of the pseudogap with energy,  $\Delta \propto |\varepsilon|^2$ . The control parameter which drives this transition is a Fano factor of interference tunable by changing the slope of the Dirac cones in graphene band-structure.

## V. ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CNPq, CAPES, 2014/14143-0 São Paulo Research Foundation (FAPESP), RISE project 644076 CoExAN, FP7 IRSES project QOCaN and Rannis project “Bose and Fermi systems for spintronics”. A. C. S. thanks the NTU at Singapore for hospitality.

### Appendix: LDOS derivation

To obtain the analytical expressions of the LDOS given by Eq.(6) appearing in the conductance of Eq.(3), we begin by applying the equation-of-motion approach to  $\mathcal{G}_\sigma = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[\Psi_\sigma(\tau), \Psi_\sigma^\dagger(0)]_+\}$ , with Eq.(5) rewritten as

$$\begin{aligned} \Psi_\sigma &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}}\sum_s\int\sqrt{|k|}\left(1-q_0\frac{\hbar v_F k}{D}\right)dkc_{sk\sigma} \\ &+ (\pi\mathcal{D}_0v_0)\sum_j\mathcal{C}_jd_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

expressed in terms of  $\mathcal{C}_j = (\pi\mathcal{D}_0v_0)^{-1}(t_{d_1}/t_c)\delta_{j1}$ . Substituting Eq. (A.1) in  $\mathcal{G}_\sigma$ , one finds

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\sigma &= \left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}}\right)^2\sum_{s\bar{s}}\int\sqrt{|k|}\left(1-q_0\frac{\hbar v_F k}{D}\right)dk \\ &\times\sqrt{|q|}\left(1-q_0\frac{\hbar v_F q}{D}\right)dq\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}}+(\pi\mathcal{D}_0v_0)\sum_{js}\mathcal{C}_j \\ &\times\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}}\right)\int\sqrt{|k|}\left(1-q_0\frac{\hbar v_F k}{D}\right)dk \\ &\times(\mathcal{G}_{d_{j\sigma}c_{sk\sigma}}+\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}d_{j\sigma}})+(\pi\mathcal{D}_0v_0)^2\sum_{jl}\mathcal{C}_j\mathcal{C}_l\mathcal{G}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

with the new Green's functions  $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}}$ ,  $\mathcal{G}_{d_{j\sigma}c_{sk\sigma}}$ ,  $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}d_{j\sigma}}$  and  $\mathcal{G}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}$  to be determined. To this end, we first consider  $\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = -\frac{i}{\hbar}\theta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^\dagger(0)]_+\}$ , whose time derivative  $\partial_\tau \equiv \frac{\partial}{\partial\tau}$  gives

$$\begin{aligned} \partial_\tau\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} &= -\frac{i}{\hbar}\delta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[c_{sk\sigma}(\tau), c_{\bar{s}q\sigma}^\dagger(0)]_+\} \\ &- \frac{i}{\hbar}(\hbar v_F k)\mathcal{G}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} - \frac{i}{\hbar}\sum_j\mathcal{V}_k\mathcal{G}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

where we have used

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_\tau c_{sk\sigma}(\tau) &= [c_{sk\sigma}, \mathcal{H}_{2\text{D}}] = (\hbar v_F k)c_{sk\sigma}(\tau) \\ &+ \sum_j\mathcal{V}_k d_{j\sigma}(\tau). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

In the energy domain after performing the time Fourier transform, we solve Eq. (A.3) for  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}}$  and obtain

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{sk\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = \frac{\delta(k-q)\delta_{s\bar{s}}}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} + \sum_j\frac{\mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k}\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}}. \quad (\text{A.5})$$

Notice that we also need to calculate the mixed Green's function  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}}$ . We then define the advanced Green's function  $\mathcal{F}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = \frac{i}{\hbar}\theta(-\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[d_{j\sigma}^\dagger(0), c_{\bar{s}q\sigma}(\tau)]_+\}$ , whose equation-of-motion reads,

$$\begin{aligned} \partial_\tau\mathcal{F}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} &= -\frac{i}{\hbar}\delta(\tau)\text{Tr}\{\varrho_{2\text{D}}[d_{j\sigma}^\dagger(0), c_{\bar{s}q\sigma}(\tau)]_+\} \\ &- \frac{i}{\hbar}(\hbar v_F q)\mathcal{F}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} - \frac{i}{\hbar}\sum_l\mathcal{V}_q\mathcal{F}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

where we have used once again Eq. (A.4), interchanging  $k \leftrightarrow q$ . The Fourier transform of Eq. (A.6) leads to

$$\varepsilon^-\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = (\hbar v_F q)\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} + \sum_l\mathcal{V}_q\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \quad (\text{A.7})$$

with  $\varepsilon^- = \varepsilon - i0^+$ . Applying the property  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = (\tilde{\mathcal{F}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}})^\dagger$  on Eq. (A.7), we show that

$$\varepsilon^+\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = (\hbar v_F q)\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} + \sum_l\mathcal{V}_q\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}, \quad (\text{A.8})$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}c_{\bar{s}q\sigma}} = \sum_l\frac{\mathcal{V}_q}{\varepsilon^+ - \hbar v_F q}\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} \quad (\text{A.9})$$

and analogously,

$$\tilde{\mathcal{G}}_{c_{\bar{s}q\sigma}d_{j\sigma}} = \sum_l\frac{\mathcal{V}_q}{\varepsilon^+ - \hbar v_F q}\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}. \quad (\text{A.10})$$

Now we substitute Eq. (A.9) into Eq. (A.5) and the latter, together with Eqs. (A.10) and (11) for the self-energy splitted as

$$\Sigma = \sum_s\int dk\frac{\mathcal{V}_k\mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = \pi v_0^2\mathcal{D}_0(\tilde{\mathcal{A}}_j - i\mathcal{B}_j), \quad (\text{A.11})$$

into Eq. (A.2) in the energy domain, which results in

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_\sigma &= \left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}}\right)^2\sum_s\int(1-q_0\frac{\hbar v_F k}{D})^2kdk\frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon_k} \\ &+ (\pi\mathcal{D}_0v_0)^2\sum_{jl}(\tilde{\mathcal{A}}_j - i\mathcal{B}_j)\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}(\tilde{\mathcal{A}}_l - i\mathcal{B}_l) \\ &+ (\pi\mathcal{D}_0v_0)^2\sum_{jl}\mathcal{C}_j(\tilde{\mathcal{A}}_l - i\mathcal{B}_l)(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}} + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}) \\ &+ (\pi\mathcal{D}_0v_0)^2\sum_{jl}\mathcal{C}_j\mathcal{C}_l\tilde{\mathcal{G}}_{d_{j\sigma}d_{l\sigma}}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Thus after some algebra via the evaluation of  $-\frac{1}{\pi}\sum_{\sigma}\text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{\sigma})$ , we determine Eq.(6) as the LDOS probed by the STM tip, with

$$\Delta\text{LDOS}_{jl\sigma} = -(\pi v_0^2 \mathcal{D}_0^2)\text{Im}[(\mathcal{A}_l - i\mathcal{B}_l)\tilde{\mathcal{G}}_{d_l\sigma d_j\sigma}(\mathcal{A}_j - i\mathcal{B}_j)], \quad (\text{A.13})$$

$$\text{with } \mathcal{A}_j = \frac{1}{\pi v_0^2 \mathcal{D}_0} \text{Re}\Sigma + \delta_{j1}(\pi^2 v_0^2 \mathcal{D}_0^2)^{-1/2}(t_{d1}/t_c) \text{ and } \mathcal{B}_j = -\frac{1}{\pi v_0^2 \mathcal{D}_0} \text{Im}\Sigma.$$

\* Current address: Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University Linz, Austria.

<sup>1</sup> L.H. Guessi *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 045409 (2015).

<sup>2</sup> W.-J. Gong *et al.*, Nanoscale Res. Lett. **8**, 330 (2013).

<sup>3</sup> J. von Neumann and E. Wigner, Phys. Z. **30**, 465 (1929).

<sup>4</sup> F.H. Stillinger and D.R. Herrick, Phys. Rev. A **11**, 446 (1975).

<sup>5</sup> Y. Boretz *et al.*, Phys. Rev. A **90**, 023853 (2014).

<sup>6</sup> A. Crespi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 090201 (2015).

<sup>7</sup> U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).

<sup>8</sup> L.G.G. V. Dias da Silva *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 096603 (2006).

<sup>9</sup> C.G.-Buxton and K. Ingersent, Phys. Rev. B **57**, 14254 (1998).

<sup>10</sup> P.W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).

<sup>11</sup> Z.-G. Zhu, K.-H. Ding, and J. Berakdar, Europhys. Lett. **90**, 67001 (2010).

<sup>12</sup> A.C. Seridonio, M. Yoshida, and L.N. Oliveira, Europhys. Lett. **86**, 67006 (2009).

<sup>13</sup> A.H. Castro Neto *et al.*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).

<sup>14</sup> D.C. Elias *et al.*, Nat. Phys. **7**, 701 (2011).

<sup>15</sup> J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A, **281**, 401 (1964).

<sup>16</sup> P.S. Cornaglia, G. Usaj, and C.A. Balseiro, Phys.Rev. Lett. **102**, 046801 (2009).

# 5 Realização de multiferroicidade anômala no grafeno com impurezas magnéticas

Multiferroicidade, é caracterizada por um estado em que os ordenamentos de carga e magnético coexistem, e por isso tem sido amplamente procurado em sistemas de matéria condensada [48,49]. Na presente literatura, é conhecido que os mecanismos que levam ao comportamento multiferróico não são universais, mas sim, específico do material [50,51]. Diante deste quadro, a origem da fase multiferróica constitui um enigma que atrai a atenção de pesquisadores que trabalham com física da matéria condensada. Neste trabalho, investigamos a possibilidade de observação do comportamento multiferróico em um plano de grafeno com um par de átomos adsorvidos colineares a um carbono da rede. A fase multiferróica é alcançada pelo ajuste da inclinação dos cones de Dirac. Tal controle quebra a simetria dos acoplamentos impurezas-grafeno por subrede em um ponto crítico e dirige o arranjo a uma transição entre as fases ferroelétrica e multiferróica.

A multiferroicidade aqui observada é anômala, já que uma fase puramente ferroelétrica, caracterizada somente por ordenamento de carga, antecede a formação de momentos magnéticos locais. Enquanto que o comportamento multiferróico padrão, é caracterizado por ordenamento ferroelétrico e magnético emergindo simultaneamente [50,51], e, também, devido a ausência de campos conjugados de natureza elétrica e magnética como parâmetros de controle da transição entre as fases. Em nosso sistema, tal ajuste é estabelecido apenas pelo fator de interferência Fano  $q_0$  que é responsável por alterar a inclinação dos cones de Dirac. Como demonstrado na referência [40], uma forma de alcançar tal ajuste é por meio do acoplamento de estados eletrônicos do grafeno à luz linearmente polarizada. Diante deste quadro, curvas padrão de histerese em função de campos conjugados para caracterizar fases ferroelétrica e multiferróica se tornam desnecessárias.

## 5.1 Particularidades do modelo

Para dar uma descrição teórica do arranjo esquematizado na figura 5.1, empregamos o hamiltoniano de Anderson da equação 1.22 ao mesmo. A hibridização dos níveis localizados dos átomos adsorvidos ao contínuo de estados do grafeno é realizada via o acoplamento



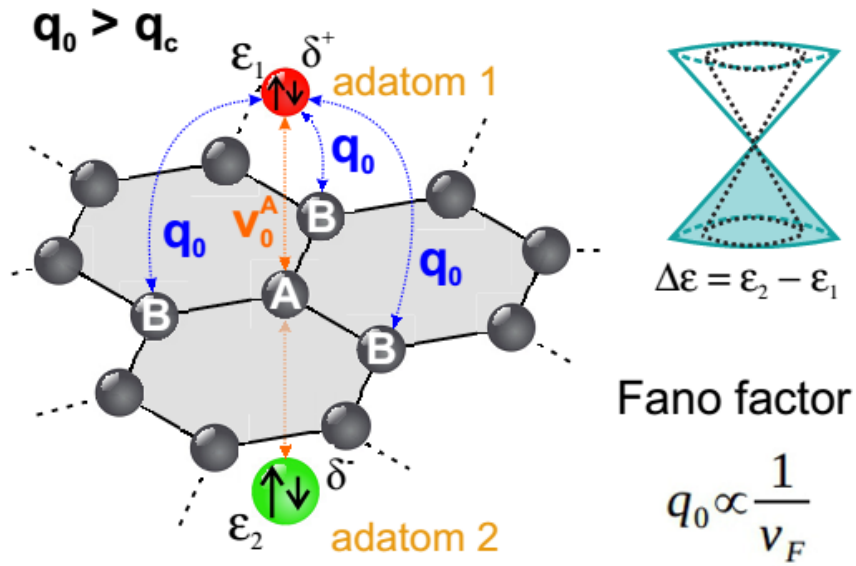


Figura 5.1: Fase multiferróica de duas impurezas magnéticas, com níveis de energia distintos, colineares a um átomo de carbono da rede.

$$\mathcal{V}_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sqrt{|k|} V_0^A \left(1 - \frac{v}{v_F} \frac{\varepsilon_k}{D}\right) \quad (5.1)$$

em que

$$v = \frac{3aD}{2\hbar} \frac{V_0^B}{V_0^A}. \quad (5.2)$$

O parâmetro  $V_0^\alpha$  representa o acoplamento ao sítio exatamente entre as impurezas ( $\alpha = A$ ) e aos três vizinhos mais próximos ( $\alpha = B$ ), veja figura 5.1. No que se refere a ligação química entre o átomo de carbono da subrede A e os átomos adsorvidos, acreditamos que uma ligação do tipo metálica deverá estabilizar o arranjo, entretanto, uma análise *ab initio* se faz necessária para avaliar a precisão do modelo. Tal análise está fora do propósito deste trabalho, nosso modelo tem por objetivo analisar alterações na estrutura de bandas do grafeno hospedando impurezas magnéticas com diferentes acúmulos de carga (Figura 5.1). A técnica empregada é o método *tight-binding* convencional, que, para o grafeno, leva em conta as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  formadas por orbitais  $p_z$  localizados nos átomos de carbono na presença de funções de onda localizadas das impurezas.

Nessa configuração, o parâmetro  $M_k$  adquire a forma

$$M_k = 1 - \frac{v}{v_F} \frac{\varepsilon_k}{D}. \quad (5.3)$$

Assim, o operador de campo da equação 1.26 se torna

$$\Psi_\sigma(\mathbf{R} = 0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\Omega_0}{\mathcal{N}}} \sum_s \int \sqrt{|k|} \left(1 - \frac{v}{v_F} \frac{\varepsilon_k}{D}\right) dk c_{sk\sigma}. \quad (5.4)$$

Vamos definir o fator de Fano  $q_0$ , que é o parâmetro de controle da transição de fase quântica entre os estados ferroelétrico e multiferróico, pela seguinte relação

$$q_0 = \frac{v}{v_F}, \quad (5.5)$$

que é inversamente proporcional à velocidade de Fermi  $v_F = \frac{3at}{2\hbar}$  [18]. Com o acoplamento não-local, a LDOS  $\mathcal{D}_0$  medida pela ponta do STM será

$$\mathcal{D}_0 = \frac{|\varepsilon|}{D^2} \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2 \quad (5.6)$$

e a auto-energia definida pela equação 1.46 adquire o seguinte formato

$$\begin{aligned} \Sigma_{jj} &= \sum_s \int dk \frac{\mathcal{V}_k \mathcal{V}_k}{\varepsilon^+ - \hbar v_F k} = -\frac{v_0^2}{D^2} \varepsilon \left(1 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right)^2 \ln \left| \frac{D^2 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right| \\ &+ \frac{v_0^2}{D} q_0 \left(2 - q_0 \frac{\varepsilon}{D}\right) - i\pi v_0^2 \mathcal{D}_0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Devemos dar uma atenção especial a um limite crítico onde ocorre uma forte quebra da simetria de subrede do arranjo impurezas-grafeno. Tal regime é alcançado quando o fator de Fano ultrapassa um valor crítico ( $q_0 > q_c$ ), situação de forte acoplamento entre os átomos adsorvidos e os vizinhos mais próximos na subrede B. Como será discutido na próxima seção, este regime é de fundamental importância para suscitar a transição de fase quântica e, por consequência, a origem da fase multiferróica.

Nas simulações começamos com  $\langle n_{d_1\bar{\sigma}} \rangle \neq \langle n_{d_1\sigma} \rangle$  no cálculo auto-consistente da equação 1.54, adotamos a seguinte relação nos parâmetros:  $V_0^A = \mathcal{U} = 0.25D$  [10], e temperatura  $T = 0$ . Do ponto de vista experimental, acreditamos que o comportamento aqui previsto seja observado em um intervalo de temperaturas extremamente baixas, na ordem de mK, uma vez que o fenômeno reportado é desencadeado por uma transição de fase quântica.

## 5.2 Discussão e conclusão

Neste sistema, observamos que o momento magnético local das impurezas não sobrevive quando adsorvidas ao grafeno sob o regime  $0.2 < q_0 < q_c = 1.163$  (em que  $q_c$  é o ponto crítico), dando origem a uma fase puramente ferroelétrica caracterizada por um momento de dipolo elétrico  $\delta^- - \delta^+ = (\langle n_{d_2\uparrow} \rangle + \langle n_{d_2\downarrow} \rangle) - (\langle n_{d_1\uparrow} \rangle + \langle n_{d_1\downarrow} \rangle)$  não nulo. Em

geral, a polarização elétrica de um sistema pode ser analisada pela fase de Berry [50,52], que depende de funções eletrônicas de Wannier delocalizadas sobre uma rede de Bloch. No entanto, tal método não se aplica em nosso caso, já que o momento de dipolo surge exclusivamente devido a propriedades ferroelétricas locais dos átomos adsorvidos, que são caracterizados por funções de onda extremamente localizadas em seus sítios. Assim, o método da fase de Berry, amplamente utilizado para reconhecer fases ferroelétricas com parâmetro de ordem de longo alcance, não se faz necessário.

No modelo, os níveis de energia das impurezas não estão em ressonância, o que gera uma desigualdade em suas cargas, assim, as quantidades  $\delta^+$  e  $\delta^-$ , respectivamente para os átomos 1 e 2, se tornam distintas, resultando na característica ferroelétrica aqui reportada. Tal propriedade, portanto, é um efeito puramente eletrônico induzido pelo desequilíbrio de elétrons nos átomos adsorvidos: aquele cujo nível estiver mais próximo ao ponto de Dirac, terá um menor acúmulo eletrônico (veja estrutura de bandas do grafeno na figura 1.2). Devemos ressaltar que uma distorção local da rede devido a formação do dipolo elétrico pode emergir, entretanto, tal fato não deve afetar nossos resultados, pois nossa análise do momento de dipolo diz respeito aos sítios dos átomos adsorvidos e não a uma contribuição líquida. Uma estimativa completa da situação é obtida por meio de análise *ab initio*, o que não é nosso objetivo.

Quando o fator de Fano atinge seu valor crítico  $q_0 = q_c$  um ordenamento magnético  $m_l = \langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle$  emerge abruptamente como resultado de uma transição de fase quântica sofrida pelo sistema. Neste novo estado, o momento de dipolo  $\delta^- - \delta^+$  sofre uma diminuição, mas permanece não nulo, o que caracteriza a fase como multiferróica. É válido ressaltar, que o efeito magnetoelétrico ocorre apenas no regime  $q_0 \geq q_c$ , e que o fator de Fano é o único parâmetro de controle responsável pelo acoplamento entre as grandezas  $\delta^- - \delta^+$  e  $m_l$ , não sendo necessário o uso de campos conjugados de natureza elétrica e magnética. Tais propriedades do arranjo caracterizam seu comportamento multiferróico como anômalo. Contudo, não descartamos que a aplicação de campos conjugados ao sistema no regime  $q_0 > q_c$  possa alterar simultaneamente os parâmetros de ordenamento magnético e elétrico, e assim, a multiferroicidade aqui reportada passaria a ser controlada por tais campos, como geralmente ocorre em compostos multiferróicos.

O ajuste do fator de Fano pode ser alcançado alterando a velocidade de Fermi dos portadores de carga na rede do grafeno (veja equação (5.5)), na referência [40] foi demonstrado que tal controle é obtido por meio do acoplamento de estados eletrônicos do grafeno com campo eletromagnético linearmente polarizado. Como citado na seção anterior, o aumento no fator de Fano acima de seu ponto crítico destrói a simetria de subrede no acoplamento entre impurezas e grafeno. Essa quebra de simetria conduz o arranjo a uma transição de fase quântica que magnetiza os átomos adsorvidos com momentos magnético paralelos, o que significa que a interação RKKY de troca é do tipo ferromagnética. Tal interação se manifesta via grafeno, e o efetivo acoplamento de troca  $\mathcal{J}_{exch}$  pode ser obtido

pela auto-energia total da equação 1.63. Estes resultados estão em acordo com os dados experimentais divulgados na referência [42], em que um acoplamento ferromagnético entre átomos adsorvidos na mesma subrede do grafeno é estabelecido por uma interação de troca via hospedeiro, por outro lado, quando adsorvidos em subredes opostas seus momentos magnéticos são suprimidos. Em nosso arranjo, uma interação ferromagnética emerge quando as impurezas se acoplam mais intensamente a subrede B (veja figura 5.1), isto é, no regime  $q_0 \geq q_c$ , enquanto que abaixo do ponto crítico  $q_0 < q_c$ , os acoplamentos com ambas as subredes são equiparáveis, aniquilando qualquer magnetização das impurezas.

Em síntese, mostramos que átomos energeticamente distintos quando adsorvidos colineares a um plano de grafeno pode induzir multiferroicidade a este hospedeiro. A origem desta propriedade está no ajuste da inclinação dos cones de Dirac na estrutura de bandas do grafeno, o qual conduz o arranjo a uma transição de fase quântica. Acreditamos que tais características possam ser detectadas no sistema de grafeno recentemente investigado por medidas de microscopia de varredura por tunelamento de elétrons na referência [42].

### **5.3 Artigo publicado**

O seguinte trabalho em anexo foi publicado em novembro de 2016 no Physical Review B (PRB 94, 205119 (2016)).

# Realization of anomalous multiferroicity in free-standing graphene with magnetic adatoms

Y. Marques<sup>1</sup>, L. S. Ricco<sup>1</sup>, F. A. Dessotti<sup>1</sup>, R. S. Machado<sup>1</sup>, I. A. Shelykh<sup>2,3,4</sup>, M. de Souza<sup>5</sup>, and A. C. Seridonio<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física e Química, Unesp - Univ Estadual Paulista, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Division of Physics and Applied Physics, Nanyang Technological University 637371, Singapore*

<sup>3</sup>*Science Institute, University of Iceland, Dunhagi-3, IS-107, Reykjavik, Iceland*

<sup>4</sup>*ITMO University, St. Petersburg 197101, Russia*

<sup>5</sup>*IGCE, Unesp - Univ Estadual Paulista, Departamento de Física, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil*

It is generally believed that free-standing graphene does not demonstrate any ferroic properties. In the present work we revise this statement and show that single graphene sheet with a pair of magnetic adatoms can be driven into ferroelectric (FE) and multiferroic (MF) phases by tuning the Dirac cones slope. The transition into the FE phase occurs gradually, but an anomalous MF phase appears abruptly by means of a Quantum Phase Transition. Our findings suggest that such features should exist in graphene recently investigated by Scanning Tunneling Microscopy (Science **352**, 437 (2016)).

PACS numbers: 72.80.Vp, 07.79.Cz, 72.10.Fk

## I. INTRODUCTION

Multiferroic (MF) materials, i.e., compounds where ferroelectricity and magnetic ordering coexist, have been recognized as systems with large applications in the modern device industry<sup>1,2</sup>. Nowadays, it is well-known that the mechanisms behind the multiferroic behavior are not universal and thus often material specific<sup>3,4</sup>. The origin of the MF response is thus a puzzling issue which attracts the attention of researchers working in the domains of both condensed matter physics and materials science. Prominent examples where multiferroicity can be found include frustrated magnets<sup>5-7</sup>; systems involving the Dzyaloshinskii-Moriya interaction as observed in manganites with spiral spin-order<sup>7,8</sup>, in which the concomitant formation of electric-dipoles and long-range magnetic ordering takes place; the recently reported 2D systems with “Mexican-hat” type band-structure<sup>9</sup>; incommensurate states with broken lattice inversion symmetry<sup>10</sup>; and molecular conductors, where the MF behavior is linked to electron-electron correlations<sup>11,12</sup>.

In this work, we investigate the perspective of using single graphene monolayer for achievement of MF behavior. It is well known that free-standing graphene is not suitable for this purpose<sup>13-15</sup>, thus we propose to add a pair of collinear magnetic adatoms to it situated from different sides of the sheet as shown at Fig.1. The onset of the MF phase is achieved by tuning the slope of the Dirac cones, which breaks adatom-graphene sublattice symmetry at some critical point and drives the system towards a Quantum Phase Transition (QPT) from the ferroelectric (FE) phase to the MF.

This multiferroicity is anomalous, once this phase is preceded by a purely FE phase just with charge ordering where the local magnetic moments of the adatoms are quenched, in opposite to the conventional MF behavior, characterized by ordering parameters of ferroelectric and

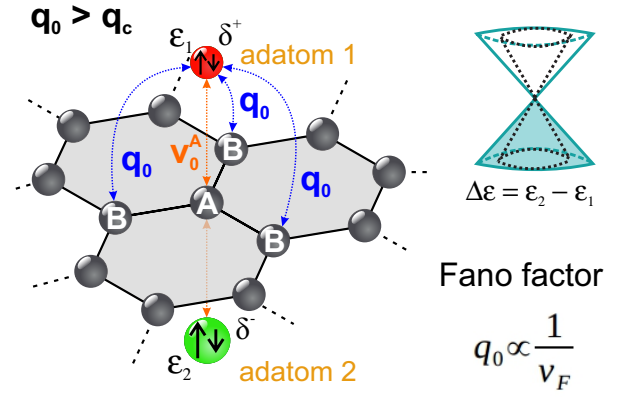


Figure 1. (Color online) MF phase of two energetically different magnetic adatoms ( $\Delta\mathcal{E}$ ) collinear to a carbon: distinct charge accumulations  $\delta^+$  and  $\delta^-$  together with a net magnetization (vertical arrows) can split over these adatoms. In this system, a QPT modifies abruptly the FE phase into the MF, due to the increasing of the Fano factor  $q_0 > q_c$  above the critical point, via the tuning of the Dirac cones slope (the Fermi velocity  $v_F$ ).

magnetic-type emerging concomitantly<sup>3,4</sup> and also due to the lack of conjugate fields (electric and magnetic) as tuning parameters of the phase transition. Here, we show that both can be replaced by just a single tuning parameter, which is established by the Fano factor  $q_0$  of interference responsible for changing the Dirac cones slope. In this way, standard hysteresis loops depending upon the conjugate fields for identifying ferroelectricity and the single-phase multiferroics are not required within our framework.

## II. THE MODEL

To give theoretical description of the system under consideration, the Anderson-type Hamiltonian<sup>15,16</sup> can be proposed:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{2D} = & -t \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\phi(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}] + \sum_{l\sigma} \mathcal{E}_l d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \\ & + [\mathcal{V}_0^A \sum_{\mathbf{k}l\sigma} (a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger + \frac{t}{D} q_0 \phi(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger) d_{l\sigma} + \text{H.c.}] \\ & + \sum_l \mathcal{U} n_{l\uparrow} n_{l\downarrow}. \end{aligned} \quad (1)$$

In this expression,  $D$  is the bandwidth,  $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i}$ ,  $\delta_1 = a\mathbf{e}_x$  and  $\delta_{2,3} = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x \pm \sqrt{3}\mathbf{e}_y)$  are the nearest neighbor vectors and  $a$  is the side length of the hexagonal cell. The surface electrons are described by the operators  $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $a_{\mathbf{k}\sigma}$ ) and  $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $b_{\mathbf{k}\sigma}$ ) for the creation (annihilation) with momentum  $\mathbf{k}$  and spin  $\sigma$ , respectively in the sublattices  $A$  and  $B$ . For the adatoms,  $d_{l\sigma}^\dagger$  ( $d_{l\sigma}$ ) creates (annihilates) an electron with spin  $\sigma$  in the state  $\mathcal{E}_l$ , wherein  $l = 1, 2$ . The third term in the expression 1 mixes the continuum of the graphene states with localized levels of the adatoms  $\mathcal{E}_l$ . This hybridization is described by the local tunneling term  $\mathcal{V}_0^A$  corresponding to the electron hopping between a carbon atom and a pair of adatoms flanking it, as it is shown at Fig. 1. The Fano factor<sup>17</sup> is the control parameter of the QPT in our system and is given by the following ratio:

$$q_0 = \frac{v}{v_F}, \quad (2)$$

which is proportional to the constant  $v = \frac{3aD}{2\hbar} \frac{\mathcal{V}_0^B}{\mathcal{V}_0^A}$  dependent upon  $\mathcal{V}_0^A$  and the couplings  $\mathcal{V}_0^B$  with next three nearest carbon atoms, wherein  $\mathcal{V}_0^\alpha = \int d\mathbf{r} [\phi^\alpha(\mathbf{r})]^* h \phi_L(\mathbf{r})$  is a Slater-type bond in the *Linear Combination of Atomic Orbitals* approach expressed in terms of the  $\pi$  orbitals  $\phi^\alpha(\mathbf{r})$  for the sublattice  $\alpha$ , the localized adatom wavefunction  $\phi_L(\mathbf{r})$  and the single-particle Hamiltonian  $h$ , also inversely proportional to the Fermi velocity  $v_F = \frac{3at}{2\hbar}$ .

Regarding the chemical bond between the carbon atom at the sublattice  $A$  and the two collinear magnetic adatoms depicted in Fig.1, we expect that the metallic-type bond should stabilize the set of adatoms in graphene. However, the accuracy of our model should be verified by means of an ab-initio analysis. The latter does not belong to the scope of this work. Our theoretical framework focus on evaluating the system band-structure by means of the standard tight-binding method, which for graphene, takes into account the  $\pi$  and  $\pi^*$  bands formed by  $p_z$  orbitals placed on carbon atoms in the presence of localized wavefunctions  $\phi_L(\mathbf{r})$  for the adatoms. In such a scenario, solely electronic hopping terms are accounted for the Hamiltonian. We should pay special attention to the regime  $q_0 > q_c$  (the critical point defined

later in the text), once it mimics the strong coupling limit between the adatoms and the sublattice  $B$ . In this regime, in particular, adatom-graphene sublattice symmetry breaking occurs strongly. As we will discuss later on, it is of capital importance for triggering the QPT and rising of the MF phase. The last term accounts for the on-site Coulomb interaction  $\mathcal{U}$ , with  $n_{l\sigma} = d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma}$ .

The parameter which characterizes the QPT that can be accessed experimentally via Scanning Tunneling Microscopy (STM)<sup>19</sup> is the density of states (DOS) of the  $l^{\text{th}}$  adatom:

$$\text{DOS}_l^\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{l\sigma}}), \quad (3)$$

where the Green's function in energy domain  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$  is a Fourier transform of corresponding function in time domain,

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D}[d_{l\sigma}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (4)$$

wherein  $\theta(\tau)$  is the Heaviside function and  $\rho_{2D}$  is the density matrix of Eq.(1). To get expression for  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}}$ , we apply the equation-of-motion (EOM) method using Hubbard I approximation<sup>20</sup>. In energy domain, one gets:

$$(\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_l) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} = \delta_{lj} + \Sigma \sum_{\bar{l}} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{j\sigma}} + \mathcal{U} \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}, \quad (5)$$

with  $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E} + i0^+$  and

$$\Sigma = (\mathcal{V}_0^A)^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathcal{E}^+(1 + \frac{t^2}{D^2} q_0^2 |\phi(\mathbf{k})|^2) - 2\frac{t^2}{D} q_0 |\phi(\mathbf{k})|^2}{\mathcal{E}^+ - t^2 |\phi(\mathbf{k})|^2} \quad (6)$$

is the non-interacting self-energy. Noteworthy, as the magnetic adatoms break the translational invariance of the lattice and time-reversal symmetry, the graphene band structure is affected: by looking at the Anderson broadening<sup>16</sup>  $\Delta = -\text{Im}\Sigma = \pi(\mathcal{V}_0^A)^2 \mathcal{D}_0$  with  $\mathcal{D}_0 = \frac{|\mathcal{E}|}{D^2} (1 - q_0 \frac{\mathcal{E}}{D})^2$ , we notice that the new graphene local density of states  $\mathcal{D}_0$ , nearby the Dirac cones, becomes Fano factor dependent as a result.

In the equation above,  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$  provides a two particle Green's function determined by the Fourier transform of

$$\mathcal{G}_{d_{l\sigma}n_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \text{Tr}\{\rho_{2D}[d_{l\sigma}(\tau) n_{l\bar{\sigma}}(\tau), d_{j\sigma}^\dagger(0)]_+\}, \quad (7)$$

where  $\bar{\sigma} = -\sigma$  and  $n_{l\bar{\sigma}} = d_{l\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}$ . In order to close the system of the equations for Green's functions, we write the expression for  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$ , which reads:

$$\begin{aligned} & (\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}_l - \mathcal{U}) \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}} = \delta_{lj} \langle n_{l\bar{\sigma}} \rangle + \mathcal{V}_0^A \\ & \times \sum_{\mathbf{k}s} [-\phi_s(\mathbf{k}) \tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger d_{l\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}} + \phi_s^*(\mathbf{k}) (\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma} d_{l\sigma}^\dagger d_{l\bar{\sigma}}, d_{j\sigma}} \\ & + \tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^\dagger c_{s\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{l\sigma}, d_{j\sigma}})], \end{aligned} \quad (8)$$

wherein the index  $s = A, B$  marks a sublattice,  $c_{A\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}$  and  $c_{B\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}$ ,  $\phi_A(\mathbf{k}) = 1$  and  $\phi_B(\mathbf{k}) = \frac{t}{D}q_0\phi(\mathbf{k})$ , expressed in terms of new Green's functions of the same order of  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}n_{l\bar{\sigma}},d_{j\sigma}}$  and the occupation number

$$\langle n_{l\bar{\sigma}} \rangle = \int_{-D}^{+D} n_F(\mathcal{E}) \text{DOS}_{ll}^{\bar{\sigma}} d\mathcal{E}, \quad (9)$$

with  $n_F(\mathcal{E})$  as the Fermi-Dirac distribution. We decouple the Green's functions in the right-hand side of Eq.(8) by employing the Hubbard I approximation, considering  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}}d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$  and  $\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}c_{s\mathbf{k}\sigma}d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$  according to  $\tilde{\mathcal{G}}_{A^{\dagger}BC,D} \simeq \langle A^{\dagger}B \rangle \tilde{\mathcal{G}}_{CD}$ .  $\tilde{\mathcal{G}}_{c_{s\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}d_{l\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{l\sigma},d_{j\sigma}}$  is obtained via EOM and truncated as previously, which yields

$$\tilde{\mathcal{G}}_{d_{l\sigma}d_{l\sigma}} = \frac{\lambda_l^{\bar{\sigma}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_l - \tilde{\Sigma}_{ll}^{\bar{\sigma}}}, \quad (10)$$

where  $\bar{l} = 1, 2, l = 2, 1$  are indices of the distinct adatoms,

$$\tilde{\Sigma}_{ll}^{\bar{\sigma}} = \Sigma + \frac{\lambda_l^{\bar{\sigma}} \lambda_l^{\bar{\sigma}} \Sigma^2}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_l - \Sigma} \quad (11)$$

is the total self-energy and  $\lambda_l^{\bar{\sigma}} = 1 + \mathcal{U} \langle n_{l\bar{\sigma}} \rangle (\mathcal{E} - \mathcal{E}_l - \mathcal{U} - \Sigma)^{-1}$  is the spin-dependent spectral weight. For ferromagnetic (FM) and MF solutions  $\lambda_l^{\bar{\sigma}} \neq \lambda_l^{\sigma}$ , otherwise we have the normal (N) phase or FE.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

We model magnetic adatoms by starting with  $\langle n_{l\bar{\sigma}} \rangle \neq \langle n_{l\sigma} \rangle$  in the self-consistent evaluation of Eq.(9) and considering the following relation between the parameters:  $\mathcal{V}_0^A = \mathcal{U} = 0.25D^{15}$  and temperature  $T = 0$ . Noteworthy, from the experimental perspective, our findings are kept robust solely within the range of extremely low temperatures (mK order), since the phenomenon reported here is triggered by a QPT<sup>21</sup>. In Fig.2, we show the analysis of two spin-degenerate resonant states nearby and below the Dirac point. We consider the case for which the detuning between the energies of the two adatoms is non-zero,  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = -0.05D$ , which leads to the appearance of the dipole moment  $\delta^- - \delta^+ = (\langle n_{2\uparrow} \rangle + \langle n_{2\downarrow} \rangle) - (\langle n_{1\uparrow} \rangle + \langle n_{1\downarrow} \rangle)$ .

For the Fano factor lying within the range  $0.2 < q_0 < q_c = 1.163$  (the critical point), the system is characterized only by the FE phase, since the MF behavior is absent as magnetizations  $m_l = \langle n_{l\uparrow} \rangle - \langle n_{l\downarrow} \rangle$  of the adatoms are zero as can be seen at panels (a) and (b) of the same figure, where we verify that the local magnetic moments of the adatoms do not survive when embedded into graphene system. Fig.2(c) illustrates the dipole moment of the pair of adatoms. We should stress that  $\delta^- - \delta^+$  and  $m_l$  are local order parameters at the collinear sites of the adatoms, respectively for electric and magnetic degrees of freedom. Generally, the FE feature (electric polarization) of a system can be well-marked by

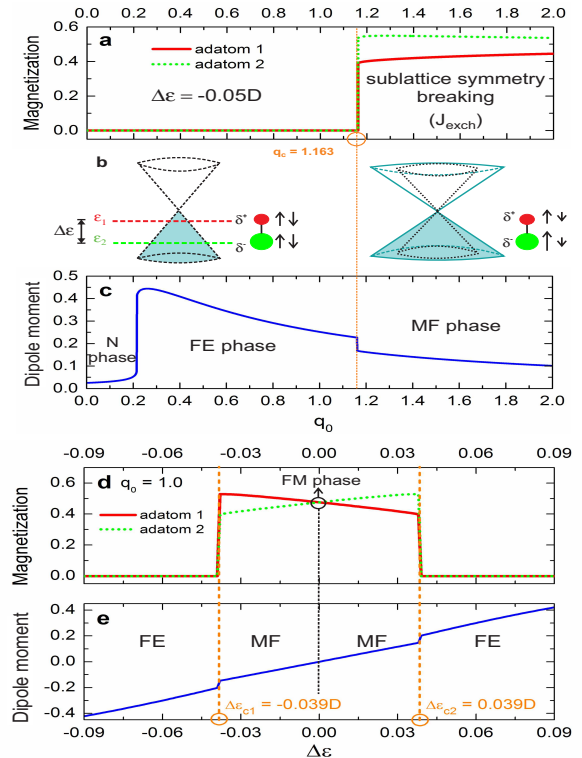


Figure 2. (Color online) (a) Magnetization of the system as a function of the Fano factor  $q_0$  for fixed detuning  $\Delta\mathcal{E}$ . At critical value of the parameter  $q_c$  the system is driven to the MF phase by a QPT. (b) The sketch illustrating the connection between the slope of the Dirac cones and magnetization of the system. (c) Dipole moment of the system as a function of the Fano factor  $q_0$  for fixed detuning  $\Delta\mathcal{E}$ . After slow initial increase, the dipole moment experiences fast growing, followed by slow decrease and discontinuity at  $q_0 = q_c$ . Rising of an anomalous MF phase for  $q_0 > q_c$ . (d) Magnetization of the system as a function of the detuning  $\Delta\mathcal{E}$  for fixed Fano factor  $q_0$ . (e) Dipole moment of the system as a function of the detuning  $\Delta\mathcal{E}$  for fixed  $q_0$ . The MF phase exists within the critical region  $\Delta\mathcal{E}_{c1} < \Delta\mathcal{E} < \Delta\mathcal{E}_{c2}$ , except for the FM phase where  $\Delta\mathcal{E} = 0$ . Otherwise, just the FE phase is present.

evaluating the Berry phase<sup>3,22</sup>, which depends upon the delocalized electronic Wannier functions spread over the crystal lattice. Here such an approach can not be invoked, since  $\delta^- - \delta^+$  arises exclusively from the local FE feature of the adatoms, which are expected to exhibit wavefunctions extremely localized at their sites. As a result, this characteristic then prevents the use of the Berry phase method to recognize a phase as FE with long-range order parameter. In the range  $q_0 < 0.2$ ,  $\delta^- - \delta^+$  is almost null as expected for the N phase, and then increases rapidly signifying the formation of the FE phase.

Physically, the FE feature, which here is not spontaneous, appears due to the charge imbalance between the magnetic adatoms, which is a purely electronic effect caused by the non-zero detuning  $\Delta\mathcal{E}$  of their energy

levels and the natural narrowing of the Dirac cones in the band structure outlined in Fig.2(b): the closer to the Dirac point is the adatom energy level  $\mathcal{E}_1$  embedded in the graphene band structure, more emptied of electrons it should be (smaller red sphere with charge accumulation  $\delta^+$ ). While the deeper is the embedded level  $\mathcal{E}_2$  below the Dirac point, more electrons will accumulate in this adatom (bigger green sphere with charge accumulation  $\delta^-$ ). Thus, as the graphene density of states decreases if one moves to the Dirac point (intrinsic bottleneck shape of the Dirac cones), the quantities  $\delta^+$  and  $\delta^-$ , respectively for the levels  $\mathcal{E}_1$  and  $\mathcal{E}_2$  will be different as a result.

It is worth mentioning that in our approach, the formation of electric dipoles is thereby purely of electronic origin as we have discussed above. Lattice distortion is a direct consequence of the formation of such. A similar situation can be found in molecular compounds at the Mott metal-to-insulator<sup>23-25</sup> and charge-ordering transitions<sup>26,27</sup>. Although our approach does not cover lattice effects (ferroelasticity), given the presence of adatoms above and below the carbon atom (see Fig.1), one should expect that the sublattices move out-of-plane, but in opposite directions due to the charge imbalance  $\delta^+$  and  $\delta^-$  giving rise to a local lattice distortion. The evaluation of the electric dipole here concerns the sites of the adatoms and not a net contribution, being our analysis unaffected by the lattice distortion. To know the entire response, an ab-initio analysis should be implemented in order to find out if the polar catastrophe occurs compensating the electric dipole due to the adatoms. Here, we focus just on such a contribution.

Concerning the MF phase, our findings demonstrate that magnetic ordering  $m_l$  is formed abruptly by means of a QPT when the Fano factor reaches its critical value  $q_0 = q_c$  as seen at Fig.2(a). At the same time, the value of the dipole moment  $\delta^- - \delta^+$  experiences a jump down at  $q_0 = q_c$  (see Fig.2(c)). However, its value still remains non-zero and thus the system reaches the MF phase. We emphasize that both local order parameters  $\delta^- - \delta^+$  and  $m_l$  are finite and become coupled to each other (magnetoelectric effect) just for  $q_0 \geq q_c$ , once for  $q_0 < q_c$  only  $\delta^- - \delta^+ \neq 0$  exists and local magnetic moments of adatoms are completely suppressed. This way, distinctly from standard multiferroicity, conjugate fields as electric and magnetic are not required for connecting these order parameters, being the Fano factor the unique control (tuning) parameter responsible for establishing the aforementioned correlation and the QPT as well. As a result, such features characterize the MF behavior here reported as anomalous. However, we do not discard that the conjugate fields (electric and magnetic) can change simultaneously the charge and magnetic order parameters, since such fields be applied to the system in the regime  $q_0 > q_c$ , when the order parameters become correlated. For this situation, the multiferroicity here addressed would be ruled by the conjugate fields as usually occurs for bulk single-phase multiferroics.

As the Fano factor is inversely proportional to Fermi velocity (see Eq.(2)), the latter can be used as tuning parameter driving the QPT. Notice that in the MF phase, adatoms magnetize with the same sign revealing that they exhibit parallel magnetic moments, which means that emerging effective exchange coupling of their spins  $J_{\text{exch}} = \text{Re}[\lambda_l^\sigma \lambda_l^\sigma \Sigma^2 (\mathcal{E} - \mathcal{E}_l - \Sigma)^{-1}]$  (see Eq.(11)) is of Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida ferromagnetic-type, which manifests via graphene host as the self-energy  $\Sigma$  ensures. Such a coupling arises from the increasing of the Fano factor value, which breaks strongly the adatom-graphene sublattice symmetry above the critical point, since the terms  $\frac{t}{D} q_0 \phi(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \text{H.c.}$  become more pronounced with respect to  $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \text{H.c.}$  in Eq.(1) for this regime. As aftermath, we find magnetic solutions and  $J_{\text{exch}}$  is turned-on abruptly yielding the MF phase. This result matches the experimental findings reported in Ref.[19], where a ferromagnetic coupling between magnetic adatoms is established by an exchange interaction via graphene, which is peculiar in a such a system: for the scenario of magnetic adatoms placed at carbon atoms belonging to the same sublattice, their local magnetic moments persist within the graphene environment and  $J_{\text{exch}}$  is ferromagnetic-type, otherwise these moments become suppressed.

Here, the former situation occurs for  $q_0 \geq q_c$  and once in this range the Fano factor  $q_0$  attains higher values, it forces the adatoms to perceive solely the sublattice B leading to  $J_{\text{exch}}$  of ferromagnetic-type, while below the critical point  $q_0 < q_c$  the strength of  $q_0$  is moderate, thus turning-off the magnetism at the adatoms, as aftermath of their couplings at the same footing with both sublattices. This situation should be distinguished with respect to the hollow setup considered by some of us<sup>28</sup>, where a ferromagnetic exchange is not verified even considering magnetic adatoms. In such a case, the magnetic moments of the adatoms, within the Hubbard I approximation, become quenched as pointed out by our self-consistent calculations. For the bridge configuration, which is similar to the hollow case, we let it for the near future.

If one uses the detuning  $\Delta\mathcal{E}$  between the two collinear adatoms as driving parameter (which can be done e.g. by application of a bias parallel to the plane of the system) and keeps the Fano factor fixed, the system exhibits MF behavior in the finite range  $\Delta\epsilon_{c1} < \Delta\epsilon < \Delta\epsilon_{c2}$  as it can be seen at Figs.2(d,e). If the two adatoms are equal, naturally, there is no dipole moment in the system and their magnetizations are equal as observed in the point  $\Delta\mathcal{E} = 0$ , which is marked by the circle in the vertical dashed line in Fig.2(d) (FM phase). Notice that the dependence of  $\delta^- - \delta^+$  on  $\Delta\mathcal{E}$  shows linear trend as expected, with discontinuities at the critical points  $\Delta\epsilon_{c1}$  and  $\Delta\epsilon_{c2}$ .

Fig.3 represents the 3D plots showing magnetization and dipole moment as a function of both  $q_0$  and  $\Delta\epsilon$ . The presence of the QPT characterized by abrupt jumps of the dipole moment and magnetization is clearly visible at these plots. The full phase diagram of the system,



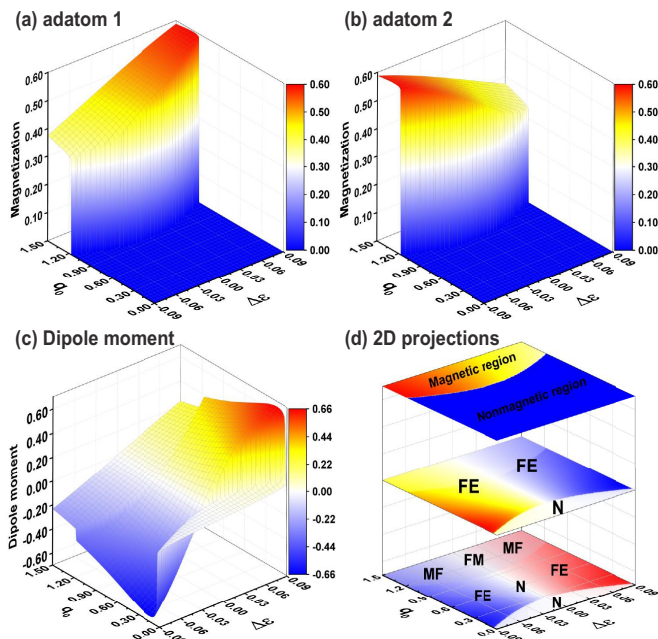


Figure 3. (Color online) (a)-(b) Magnetizations of the adatoms as a function of both  $q_0$  and  $\Delta\varepsilon$ . (c) The dipole moment of an adatom pair as a function of both  $q_0$  and  $\Delta\varepsilon$  and finally (d), Upper plot: phase diagram for FM order parameter, middle plot: phase diagram for FE order parameter and lower plot: total phase diagram for N, FE, FM and MF phases.

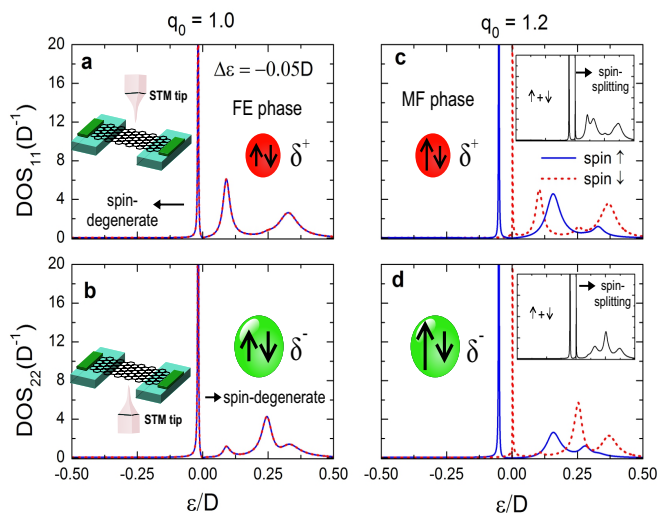


Figure 4. (Color online) (a)-(b) Spin-degenerate and charge split DOSs of the adatoms, due to the finite dipole moment, representing the FE phase, which can be probed by an STM tip. (c)-(d) In the MF phase, the DOSs are simultaneously charge and spin split.

which is the main result of the current work is shown at Fig.3(d).

As demonstrated in Ref.[29] by one of us, one way to tune the slope of the Dirac cones is to couple electronic states in free-standing graphene to linear polarized dressing light field. To detect the FE phase, one can employ STM tip measurements of differential conductance for suspended graphene<sup>13</sup> (insets of Figs.4(a,b)) which can probe  $\text{DOS}_{ll}^{\uparrow} + \text{DOS}_{ll}^{\downarrow}$ . The FE feature is then revealed, as ensured by Eq.(9), just by determining the areas under the curves of  $\text{DOS}_{22}^{\uparrow} + \text{DOS}_{22}^{\downarrow}$  and  $\text{DOS}_{11}^{\uparrow} + \text{DOS}_{11}^{\downarrow}$ , which give respectively distinct charge accumulations  $\delta^- = \langle n_{2\uparrow} \rangle + \langle n_{2\downarrow} \rangle$  and  $\delta^+ = \langle n_{1\uparrow} \rangle + \langle n_{1\downarrow} \rangle$  that characterize the local ordering parameter  $\delta^- - \delta^+ \neq 0$ , since we can notice from panels (a,b) different areas. We should pay particular attention that in the FE phase, a single pronounced spin-degenerate peak nearby the Dirac point is also a hallmark of such a phase.

A sudden spin-splitting (panels (c,d) and insets with  $q_0 = 1.2$ ), due to the QPT, of the already charge split resonant states (panels (a,b) with  $q_0 = 1$ ) is verified in the MF phase. Such a splitting can be detectable just by employing an unpolarized STM tip, which reveals in  $\text{DOS}_{ll}^{\uparrow} + \text{DOS}_{ll}^{\downarrow}$ , a pair of peaks close to the Dirac point emerging instead of the only single verified in FE phase, here appearing depicted in the insets of panels (c,d) of the same figure and being very similar to the result observed experimentally in Ref.[19], due to local magnetic moments of adatoms. It means that besides the feature of  $\delta^- - \delta^+ \neq 0$  as aftermath of distinct areas under the curves of  $\text{DOS}_{22}^{\uparrow} + \text{DOS}_{22}^{\downarrow}$  and  $\text{DOS}_{11}^{\uparrow} + \text{DOS}_{11}^{\downarrow}$  (panels (c,d)), the pair of peaks in the neighborhood of the Dirac point (insets of these panels) constitutes the capital fingerprint for confirming the MF phase. Thus the presence of the FE ordering is revealed by the charge split peaks in the DOSs as shown at Figs.4(a,b), while the transition into the MF phase is accompanied by the emergence of the additional spin splitting of the peaks as shown at Figs.4(c,d). Thereby, we consider these features as the *smoking-gun* of the QPT transition from the FE phase to MF, which experimentalists can pursuit for.

#### IV. CONCLUSIONS

In summary, we have shown that graphene with collinear pair of magnetic adatoms can be driven into a MF phase via a QPT by changing the slope of the Dirac cones. To detect such a QPT, we claim that the proper tool to this aim is the STM experiment reported in Ref.[19].

#### V. ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CNPq, CAPES, 2015/23539-8 São Paulo Research Foundation (FAPESP)

and FP7 IRSES project QOCaN. I.A.S acknowledges the support from Rannis project BOFEHYSS, Horizon2020

RISE project CoExAn and 5-100 program of Russian Federal Government.

- 
- <sup>1</sup> Daniel Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
- <sup>2</sup> W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- <sup>3</sup> Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- <sup>4</sup> R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
- <sup>5</sup> T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- <sup>6</sup> N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, *Nature* **429**, 392 (2004).
- <sup>7</sup> S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- <sup>8</sup> M. Fiebig, *J. Phys. D*, **38**, R123 (2005).
- <sup>9</sup> L. Seixas, A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 206803 (2016).
- <sup>10</sup> M. Pregelj, A. Zorko, O. Zaharko, Z. Kutnjak, M. Jagodic, Z. Jaglicic, H. Berger, M. de Souza, C. Balz, M. Lang, and D. Arcon, *Phys. Rev. B* **82**, 144438 (2010).
- <sup>11</sup> G. Giovannetti, R. Nourafkan, G. Kotliar, and M. Capone, *Phys. Rev. B* **91**, 125130 (2015).
- <sup>12</sup> P. Lunkenheimer, J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidl, B. Hartmann, R. Rommel, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter, and M. Lang, *Nature Mater.* **11**, 755 (2012).
- <sup>13</sup> V. Meunier, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025055 (2016).
- <sup>14</sup> A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- <sup>15</sup> B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *New J. Phys.* **16**, 013045 (2014).
- <sup>16</sup> P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- <sup>17</sup> A. C. Seridonio, M. Yoshida, and L. N. Oliveira, *Europhys. Lett.* **86**, 67006 (2009).
- <sup>18</sup> Z.-G. Zhu, K.-H. Ding, and J. Berakdar, *Europhys. Lett.* **90**, 67001 (2010).
- <sup>19</sup> H. G.-Herrero, J. M. G.-Rodríguez, P. Mallet, M. Moaied, J. J. Palacios, C. Salgado, M. M. Ugeda, J.-Y. Veillen, F. Yndurain, and I. Brihuega, *Science* **352**, 437 (2016).
- <sup>20</sup> J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **281**, 401 (1964).
- <sup>21</sup> P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich, *Nature Physics* **4**, 186 (2008).
- <sup>22</sup> R. Resta and D. Vanderbilt, *Topics in Applied Physics*, **105**, 31, (2007).
- <sup>23</sup> S. R. Hassan, A. Georges, and H. R. Krishnamurthy, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036402 (2005).
- <sup>24</sup> M. de Souza, A. Brühl, Ch. Strack, B. Wolf, D. Schweitzer, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 037003 (2007).
- <sup>25</sup> M. de Souza and L. Bartosch, *J. Phys. Cond.: Matter*, **27**, 053203 (2015).
- <sup>26</sup> M. de Souza, P.F.-Leylelian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 216403 (2008).
- <sup>27</sup> M. de Souza and J.-P. Pouget, *J. Phys. Cond.: Matter*, **25**, 343201 (2013).
- <sup>28</sup> L.H. Guessi, R. S. Machado, Y. Marques, L. S. Ricco, K. Kristinsson, M. Yoshida, I. A. Shelykh, M. de Souza, and A. C. Seridonio, *Phys. Rev. B* **92**, 045409 (2015).
- <sup>29</sup> K. Kristinsson, O. V. Kibis, S. Morina, and I. A. Shelykh, *Sci. Rep.* **6**, 20082 (2016).

## 6 Considerações Finais

O estudo de dispositivos baseados em grafeno é um campo da matéria condensada que cresceu rapidamente nos últimos anos, isso se deve a suas promissoras aplicações tecnológicas no domínio da eletrônica e emergente spintrônica. O grande interesse neste material, como já discutido, se deve em grande parte à sua estrutura de bandas, composta por dois cones de Dirac localizados nos extremos da zona de Brillouin, e caracterizada por uma dispersão eletrônica que é análoga à dos fótons, isto é, elétrons no grafeno podem ser interpretados como férmions sem massa existindo em um espaço bidimensional. Nesta tese, realizamos previsões acerca de propriedades eletrônicas e de transporte deste proeminente material sob a adsorção de impurezas.

Em um primeiro cenário, o par de átomos foi adsorvido distantes um do outro, e verificamos que neste ambiente correlações de longo alcance emergem devido um alargamento anômalo dos níveis localizados, que é proporcionado pelo acoplamento simétrico das impurezas com ambas as subredes da célula hexagonal. Também foi previsto que uma interação mútua entre os parâmetros de Fano e Friedel na vizinhança do nível de Fermi resultam em padrões de batimentos anisotrópicos e uma estrutura multiníveis na densidade local de estados. Em uma segunda situação, mostramos que quando o par de átomos são adsorvidos colineares ao centro de uma célula hexagonal do grafeno, uma interferência quântica entre canais de transporte eletrônico proporciona a formação de estados ligados ao contínuo, e que um átomo “fantasma” localizado entre os átomos adsorvidos emula o acoplamento simétrico aos seis carbonos da célula. Além disso, verificamos que quando as impurezas estão acopladas localmente a um átomo de carbono da rede, o grande alargamento do estado impede a formação de BICs. No entanto, acoplando-as não só a um único carbono, mas também, a seus segundos vizinhos, soluções magnéticas emergem para estados que estão presos ao contínuo de estados delocalizados, ou seja, BICs magnetizados. Esta magnetização surge devido uma transição de fase quântica que é controlada por um parâmetro de interferência Fano, que pode ser ajustado pela variação da inclinação dos cones de Dirac na estrutura de bandas do grafeno. E por fim, nesta última configuração, observamos ainda que o uso de uma diferença de energia  $\Delta\varepsilon$  nos níveis locais das impurezas leva a formação de um momento de dipolo elétrico, que em conjunto com o ordenamento magnético formado abruptamente pela transição de fase quântica dão origem a uma fase multiferróica anômala. Propusemos ainda que a detecção de tais propriedades neste arranjo de grafeno possa ser realizada via medidas de condutância diferencial em

---

um experimento de microscopia de varredura por tunelamento de elétrons (STM).

# Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* 83, 837 (2011).
- [2] N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* 82, 2673 (2010).
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [4] Novoselov, K. S., et al., *Science* 306, 666 (2004).
- [5] T. Eelbo, M. Wasniowska, M. Gyamfi, S. Forti, U. Starke, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* 87, 205443 (2013).
- [6] T. Eelbo, M. Wasniowska, P. Thakur, M. Gyamfi, B. Sachs, T. O. Wehling, S. Forti, U. Starke, C. Tieg, A. I. Lichtenstein, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* 110, 136804 (2013).
- [7] X. Liu, C. Z. Wang, Y. X. Yao, W. C. Lu, M. Hupalo, M. C. Tringides, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* 83, 235411 (2011).
- [8] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* 101, 026805 (2008).
- [9] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* 103, 206804 (2009).
- [10] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *New J. Phys.* 16, 013045 (2014).
- [11] J.H. Chen, C. Jang, S. Adam, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, and M. Ishigami, *Nature Phys.* 4, 377 (2008).
- [12] K. Pi, K. M. McCreary, W. Bao, W. Han, Y. F. Chiang, Y. Li, S.-W. Tsai, C. N. Lau, and R. K. Kawakami, *Phys.Rev.B* 80, 075406 (2009).
- [13] M. Alemani, A. Barfuss, B. Geng, C. Girit, P. Reisenauer, M. F. Crommie, F. Wang, A. Zettl, and F. Hellman, *Phys. Rev. B* 86, 075433 (2012).

- [14] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 053001 (2009).
- [15] Bácsi A. and Virosztek A., *Phys. Rev. B*, **82** 193405 (2010).
- [16] Bena C., *Phys. Rev. B*, **79** 125427 (2009).
- [17] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [18] Zhu Z. G. and Berakdar J., *Phys. Rev. B*, **84** 165105 (2011).
- [19] Uchoa B., Rappoport T. G. and Castro Neto A. H., *Phys. Rev. Lett.*, **106** 016801 (2011).
- [20] Lin L. et al., *New J. Phys.*, **15** 053018 (2013).
- [21] Sherafati M. and Satpathy S., *Phys. Rev. B*, **83** 165425 (2011).
- [22] Parhizgar F. et al., *Phys. Rev. B*, **87** 125402 (2013).
- [23] Gorman P. D. et al., *Phys. Rev. B*, **88** 085405 (2013).
- [24] Kogan E., *Phys. Rev. B*, **84** 115119 (2013).
- [25] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
- [26] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [27] L.H. Guessi *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 045409 (2015).
- [28] Y. Boretz *et al.*, *Phys. Rev. A* **90**, 023853 (2014).
- [29] A. Crespi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 090201 (2015).
- [30] J. von Neumann and E. Wigner, *Phys. Z.* **30**, 465 (1929).
- [31] F.H. Stillinger and D.R. Herrick, *Phys. Rev. A* **11**, 446 (1975).
- [32] J. W. Gonzalez, M. Pacheco, L. Rosales, and P. A. Orellana, *Europhys. Lett.* **91**, 66001 (2010).
- [33] W.-J. Gong, X.-Y. Sui, Y. Wang, G.-D. Yu, and X.-H. Chen, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 330 (2013).
- [34] M. Plihal and J. W. Gadzuk, *Phys. Rev. B* **63**, 85404 (2001).
- [35] C.-Y. Lin, A. H. Castro Neto, and B. A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 156102 (2006).
- [36] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **281**, 401 (1964).

- [37] P.S. Cornaglia, G. Usaj, and C.A. Balseiro, *Phys.Rev. Lett.* **102**, 046801 (2009).
- [38] Hwang C. et al., *Sci. Rep.*, 2 (2012) 590; Siegel D. A. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 110 146802 (2013).
- [39] D.C. Elias *et al.*, *Nat. Phys.* **7**, 701 (2011).
- [40] I. A. Shelykh et al., *Scientific Reports* 6, 20082 (2016).
- [41] Rutter G. M. et al., *Science*, 317 219 (2007).
- [42] H. González-Herrero et al., *Science* 352, 437 (2016).
- [43] Y. Plotnik, O. Peleg, F. Dreisow, M. Heinrich, S. Nolte, A. Szameit, and M. Segev, *Phys. Rev. Lett.* 107, 183901 (2011).
- [44] L.G.G. V. Dias da Silva *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 096603 (2006).
- [45] C.G.-Buxton and K. Ingersent, *Phys. Rev. B* **57**, 14254 (1998).
- [46] A.C. Seridonio, M. Yoshida, and L.N. Oliveira, *Europhys. Lett.* **86**, 67006 (2009).
- [47] W. Han, Roland K. Kawakami, M. Gmitra and J. Fabian, *Nat. Nanotech.* 9, 794–807 (2014).
- [48] D. Khomskii, *Physics* 2, 20 (2009).
- [49] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* 442 , 759 (2006).
- [50] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* 77, 076501 (2014).
- [51] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* 6, 21 (2007)
- [52] R. Resta and D. Vanderbilt, *Top. Appl. Phys.* 105, 31 (2007).