

Estudio de la alta correlación electrónica en el ZnO:Eu

A. Blanca-Romero

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
México, D.F.,
email: abl@fisica.unam.mx*

J.M. Hernandez-Alcántara

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
México, D.F.,
email: josemh@fisica.unam.mx*

M.A. Ocaña-Bribiesca

*Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla, México,
email: maocana@sirio.ifuap.buap.mx*

J.F. Rivas-Silva

*Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla, México,
email: jfrivas@sirio.ifuap.buap.mx*

Recibido el 12 de enero de 2011; aceptado el 12 de mayo de 2011

Un material dopado se puede obtener al sustituir uno de sus átomos por una impureza. En este trabajo se proponen cuatro modelos estructurales que simulan el material ZnO dopado con Eu y se analiza la influencia de la correlación electrónica mediante la densidad de estados (DOS) del sistema. En particular, las impurezas de lantánidos presentan propiedades ópticas y electrónicas peculiares debidas a los electrones en la capa $4f$, los cuales generan una resonancia tipo Kondo en el nivel de Fermi.

Descriptores: Lantánidos; resonancia Kondo; DFT; correlación electrónica.

A doped material can be obtained by substitution of one of its atoms with an impurity. In this work we propose four structural models which simulate a ZnO system doped with Eu and study the influence of the electron correlation in the system with the density of states (DOS). In particular, we observe that the lanthanide impurities exhibit peculiar optical and electronic properties due to the $4f$ subshell, which produce a Kondo-like resonance at the Fermi level.

Keywords: Lanthanides; Kondo resonance; DFT; strong correlation.

PACS: 75.20.Hr; 71.15.AP; 72.10.Fk

1. Introducción

La motivación por el estudio teórico y experimental de materiales cristalinos con impurezas que poseen electrones en el subnivel $4f$ se debe a las distintas propiedades interesantes que se han observado en ellos, así como algunas aplicaciones tecnológicas. En estos sistemas, conocidos como de alta correlación electrónica, las energías de interacción electrónica son comparables, y en algunos casos dominantes, a las energías cinéticas de los electrones por lo que la física del medio en estudio se transforma significativamente [1,2]. Como ejemplo de sistemas altamente correlacionados, se sabe que en materiales que contienen elementos lantánidos y/o actínidos se presentan fenómenos como la transición de fase $\alpha - \gamma$ del Ce [3,4], el efecto Kondo [5], y la transición Mott [6], todos ellos conocidos como procesos de sistemas de fermiones pesados [7]. El primero ocurre al disminuir la temperatura del Ce por debajo de los 10 K (T_c) donde el volumen de la fase γ -Ce disminuye entre un 14.8% y 15% (fase α -Ce) debido a que los electrones de la capa $4f$ pasan de ser enlazantes a libres dentro del sistema. Dicho cambio depende

del grado de hibridación [8] que éstos tienen con los electrones de conducción en el medio. En este proceso influye de manera directa la versatilidad de los electrones f a ser localizados o itinerantes, según las condiciones termodinámicas del sistema.

Por otro lado, el efecto Kondo surge cuando existen defectos o impurezas magnéticas dentro de un sistema cristalino y su estudio ha sido importante para entender las propiedades electrónicas de una variedad de materiales que presentan fuerte correlación electrónica, como es el caso de los superconductores de alta temperatura y los metales de fermiones pesados. En éstos se ha observado que la resistencia del metal aumenta rápidamente al disminuir la temperatura a un valor crítico (Temperatura Kondo, T_K). Este comportamiento se debe a la dispersión provocada por un ión magnético que interactúa con el espín de los electrones libres por medio de un proceso de intercambio [9], es decir, el espín efectivo de la impureza cambia de un estado α a un estado β produciendo una excitación del espín en el mar de Fermi. La resistencia del material aumenta logarítmicamente como

$$\rho = \rho_0 + aT^2 + c_m \ln \frac{\mu}{T} + bT^5 \quad (1)$$

donde el primer término es la resistencia residual, el segundo muestra las propiedades del líquido de Fermi y el último se le atribuye a las vibraciones de los átomos de la red. La Ec. (1) muestra que a medida que la temperatura se acerca al cero absoluto la resistencia tiende a ser infinita, por lo cual el resultado de Kondo es correcto sólo arriba de la temperatura T_K .

Finalmente, la transición Mott ocurre cuando un sistema metálico de fermiones pesados adquiere una estructura de bandas con un gap prohibido característico de un sistema aislante, es decir, el sistema conductor se convierte en aislante bajo un cambio de las condiciones termodinámicas del sistema. Esto se debe a que la existencia de un potencial de perturbación local generado por la carga de la impureza en el medio provoca que el sistema forme una concentración electrónica alrededor de la misma para apantallarla o compensar el campo eléctrico generado. Tanto el potencial de perturbación local, $\delta U(r)$, como la densidad electrónica local, $\delta n(r)$, dependen de la distancia r al centro de la carga. Sin embargo, el potencial local de la impureza depende de manera implícita de la longitud de apantallamiento de Thomas-Fermi y se obtiene al considerar a la impureza como una carga puntual. Este proceso de apantallamiento es el responsable de que los electrones de valencia con mayor energía no se localicen ya que ellos no pueden permanecer ligados completamente al potencial del ión. A medida en que el número de electrones por unidad de energía decrece, la longitud de apantallamiento r_{TM} aumenta. Para densidades electrónicas superiores a la densidad crítica n_c la longitud de apantallamiento r_{TM} se hace tan pequeña que el electrón no puede permanecer más en un estado ligado al ión; esto produce un comportamiento metálico. Para densidades inferiores a n_c la frontera del potencial del campo apantallado se extiende lo suficientemente lejos para que un estado ligado sea posible. Tales estados localizados corresponden a propiedades aislantes donde el estado ocupado más grande forma enlaces localizados [10].

El sistema ZnO es un semiconductor casi transparente con un ancho de banda prohibida de aproximadamente 3.0 eV. Actualmente se está estudiando el fenómeno de fotoconversión en ZnO dopado con átomos cuyas capas semillenas d generan estados electrónicos dentro de la banda prohibida. Esto genera que con cierto voltaje se emiten fotones de distinta longitud de onda. Comúnmente se sustituye un átomo de Zn por un elemento del grupo-III como Al ó Ga, entre otros [11]. Sin embargo, se ha propuesto el dopamiento del ZnO con tierras raras debido a las propiedades de los electrones f en su capa exterior [12]. El ZnO:Eu es un ejemplo de estos sistemas dopados cuya correlación electrónica es alta debido a una impureza magnética y por ello nuestro interés en su estudio teórico.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) [13,14] ha sido aplicada a una gran variedad de sistemas electrónicos para calcular las propiedades del estado base del sistema. Sin embargo, los resultados de esta metodología dependen

directamente del potencial de correlación e intercambio que se elija. La versión más simple de éste aproxima la energía de correlación e intercambio del sistema por una expresión que depende de la energía de correlación e intercambio de un electrón en un gas de electrones homogéneo [15]. La metodología LDA+U [16,17] incluye los efectos de la correlación electrónica por medio del parámetro de interacción efectiva de Hubbard U_{ef} que se introduce en el hamiltoniano extendido del sistema y elimina el doble conteo de estados electrónicos en las ecuaciones de Kohn-Sham [13]. Con ello, los resultados del cálculo de las propiedades del estado base en estos sistemas son más confiables. En especial, para el estudio teórico de un material con impurezas, existen modelos para realizar cálculos con las metodologías mencionadas. Una de ellas es el método de supercelda [18,19], el cual hace posible analizar cualitativa y cuantitativamente sistemas que simulan un dopamiento real.

En este trabajo se hace un estudio de las propiedades del estado base del sistema ZnO dopado con Eu aplicando distintos modelos de superceldas. Se calculó la densidad de estados (DOS) para analizar la interacción de los electrones f con el medio y la generación de resonancias tipo Kondo conforme el número de átomos aumenta en cada modelo. De la misma forma, se hace un análisis de sus propiedades como función del parámetro efectivo de Hubbard U_{ef} .

2. Modelos de superceldas

Una supercelda es una celda unitaria generada mediante la repetición periódica de la celda convencional del material en estudio manteniendo intacta la red cristalina. Las condiciones periódicas en la frontera imponen una periodicidad artificial

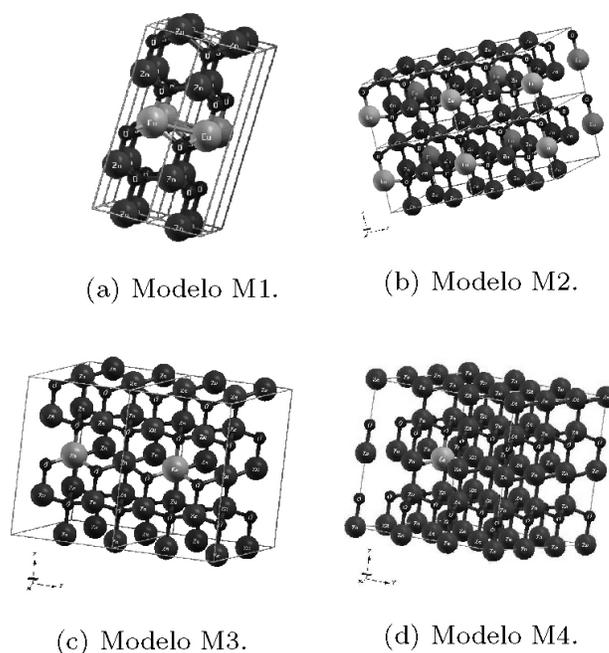


FIGURA 1. Modelos de superceldas M1, M2, M3 y M4 del ZnO:Eu.

CUADRO I. Estructura de los modelos de supercelda del ZnO:Eu.

Red de Bravais:	Hexagonal		
	Grupo Espacial: 156 (P3m1)		
Modelo	a [Å]	c [Å]	ρ [$\text{u}\text{\AA}^3$]
M1	3.249	10.414	4.3845
M2	6.498	5.205	1.1643
M3	6.498	10.410	0.7598
M4	9.747	10.410	0.5351
Ángulos:	α	β	γ
	90°	90°	120°
Número de átomos por celda primitiva:	M1,M2	M3	M4
	8	16	36

en las interacciones en el sistema por lo que la supercelda debe ser lo suficientemente grande para que el efecto de éstas sea pequeño. Es decir, el método de supercelda [18,19] es aquel donde la celda unitaria del sistema cristalino es de mayor tamaño y con menor simetría ya que depende de la manera en que se ordenen estequímicamente la interacción entre los átomos del sistema.

En este trabajo se generaron cuatro modelos de supercelda del sistema cristalino ZnO (Fig. 1). En cada uno de éstos se reemplazó un átomo de Zn por un átomo de Eu manteniendo la estructura original del ZnO con el fin de simular el sistema dopado. Se calculó la densidad de estados (DOS) total y su desdoblamiento en los orbitales s , p , d , y f de cada modelo con el fin de analizar la influencia del número de átomos de la supercelda sobre los electrones f del átomo de Eu.

Los modelos M1 (Fig. 1a) y M2 (Fig. 1b) contienen la misma cantidad de átomos pero la posición del Eu es distinta. Esto hace que los átomos de Eu no queden como primeros vecinos al repetir la celda en el modelo M2. En el caso de los modelos M3 (Fig. 1c) y M4 (Fig. 1d) la cantidad de átomos por celda primitiva es mayor para el segundo de tal manera que la interacción entre los orbitales f se evita lo más posible debido a que los átomos de Eu se colocaron en posiciones diferentes. En el Cuadro I se muestran las propiedades de cada modelo de supercelda.

Para el desarrollo del cálculo se empleó el programa WIEN2k, el cual resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham con una base de funciones (LAPW). Dichas funciones se componen a su vez de dos tipos de funciones: a) funciones atómicas dentro de una esfera definida por r_{MT} y b) ondas de Bloch fuera de la misma. Se utilizó el potencial de correlación e intercambio de Perdew *et al.* (GGA-PBE96) [20] implementado en el código. El Cuadro II muestra las opciones del programa que se eligieron para el cálculo de las propiedades del ZnO:Eu.

Para el estudio del efecto Kondo en el sistema se aplicó la metodología LDA+U con los valores del parámetro de Hubbard $U=0.0$ Ry., 0.1 Ry., 0.2 Ry., 0.3 Ry., y 0.4 Ry. para los estados f . Estos valores fueron elegidos de acuerdo a Cox *et al.* [21] y Lang [22], quienes aseguran que los valores típicos para las tierras raras están en el rango de 4.0 a 10.0 eV.

CUADRO II. Parámetros utilizados en el programa WIEN2k.

Radio de la esfera de Muffin-Tin	1.6 Bohrs (M1)
Número de puntos en el espacio k	100
Rango de la ventana de energía	-17 Ry a 10.5 Ry
Energía de corte	-6 Ry

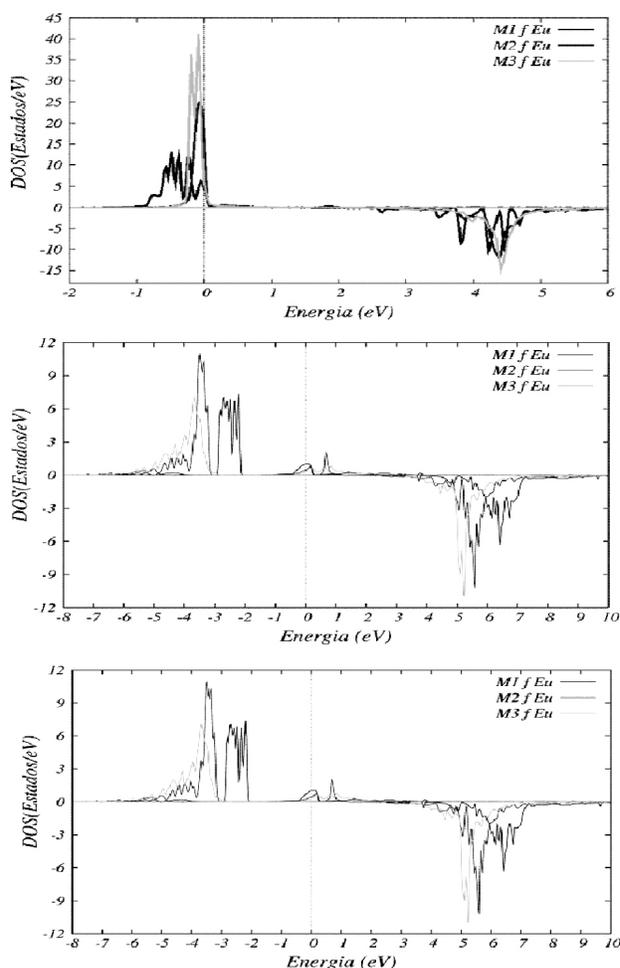


FIGURA 2. Densidad de estados de los modelos M1, M2 y M3 del ZnO:Eu con los valores del parámetro de Hubbard (a) $U=0.0$ Ry, (b) $U=0.2$ Ry, y (c) $U=0.4$ Ry.

3. Resultados

La densidad de estados de los modelos M1, M2 y M3 con los valores del parámetro de Hubbard $U=0.0$ Ry, 0.2 Ry, y 0.4 Ry se muestran en la Fig. 2. En la Fig. 2a se puede observar que los electrones f [23-27] con espín α ocupan niveles de energía menores a la energía de Fermi (EF), mientras que los electrones β se ubican con energías superiores con un ancho de banda f prohibida bien definida. Al incrementar el valor del parámetro U aumenta la separación entre los máximos de

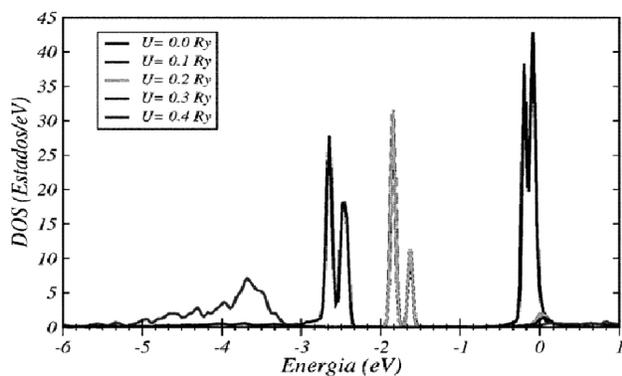


FIGURA 3. Densidad de estados f para electrones con espín α del átomo de Eu en el modelo M3 con distintos valores del parámetro de Hubbard. La densidad de estados f para $U=0$ Ry y $U=0.1$ Ry son iguales.

la densidad de estados α y β y se genera un pico de estados α alrededor del nivel de Fermi, el cual se relaciona con una Resonancia tipo Kondo. Los picos principales de los electrones α y β se desdoblan generando una serie de máximos locales que indican la reubicación de los estados en distintos niveles.

Para el caso $U=0$, los estados f con espín α y β de los modelos M2 y M3 se encuentran en rangos de energía cortos, es decir, los estados de estos modelos con el mismo espín tienen la misma energía. Los estados α del modelo M1 se generan en un rango mayor de energía (1 eV aproximadamente). Cuando $U=0.2$ Ry, los estados f del modelo M3 tienen menor energía que los de los modelos M1 y M2 conservando su naturaleza localizada en un rango de energías corto. Esto se puede deber a la influencia en las interacciones del sistema derivada del número de átomos por celda primitiva en cada modelo. Finalmente, si $U=0.4$ Ry, el rango de energías para los cuales existen estados f con espín α en cada modelo aumenta de 1.0 eV a 3.0 eV, aproximadamente. Además, en los modelos M2 y M3 se generan unos picos de estados α que corresponden a estados covalentes desocupados (Fig. 2c). La Fig. 3 muestra el comportamiento de la densidad de estados f para electrones con espín α en el modelo M3 conforme aumenta el valor del parámetro de Hubbard U . Se puede observar como los máximos de estados para $U=0$ en el nivel de Fermi se extienden en un rango de energías mayor para el valor $U=0.4$ Ry. En este proceso se generan los estados de resonancia tipo Kondo que se mencionan anteriormente. Por otro lado, los estados β de los modelos se encuentran en el mismo rango de energías para el caso $U=0$. Al aumentar el parámetro U , los estados β se generan para energías superiores, siendo los del modelo M3 los menos energéticos. Es decir, la influencia del parámetro de Hubbard sobre los estados electrónicos α del modelo M3 es mayor respecto a los modelos M2 y M1, mientras que los estados β que más se desplazan a energías superiores son los del modelo M1. Tomando en cuenta que los estados α del modelo M3 se encuentran a energías menores, es más difícil que un electrón libre interactúe con los electrones de estos estados.

CUADRO III. Diferencia de la densidad de estados en el nivel de Fermi de los modelos M2 y M3 respecto a M1.

U [Ry]	$ \text{DOS}_{M1}-\text{DOS}_{M2} $	$ \text{DOS}_{M1}-\text{DOS}_{M3} $
0.1	0.47335	1.536808
0.2	0.27581	0.50830
0.3	0.50632	0.39465
0.4	0.56926	0.68465

CUADRO IV. Máximos locales de estados α covalentes del modelo M2 y M3.

U [Ry]	E [eV]	DOS [e/eV]	E [eV]	DOS [1/eV]
0.0	0.27171	0.66390	–	–
0.1	0.42219	0.97602	0.07674	0.99150
0.2	0.46083	1.22383	0.60505	0.42880
0.3	0.52042	2.00964	0.07361	1.30921
0.4	0.67213	2.01900	0.61961	0.56455

En el Cuadro III se muestra la diferencia de las resonancias tipo Kondo de los modelos M2 y M3 respecto al modelo M1 para los distintos valores de U . Esta diferencia en la altura de la resonancia Kondo se debe a que el máximo de la DOS asociada a la resonancia Kondo se obtiene para energías ligeramente superiores a la energía de Fermi. Además, esta diferencia aumenta a medida en que se incrementa el valor del parámetro de correlación para el modelo M2, mientras que en el modelo M3, la diferencia de alturas oscila a medida que aumenta el valor de este parámetro. La diferencia en el comportamiento de la resonancia Kondo entre el modelo M1 y M2 se debe a que la interacción entre los átomos de Eu en el modelo M1 es mayor por lo que los niveles se muestran abiertos para el caso $U=0$ y es necesario introducir el parámetro de correlación para que la interacción entre éstos se vea reflejada en el modelo M2. Por otro lado, la diferencia de los modelos M1 y M3 se debe a que la interacción entre los electrones f es mayor en el modelo M1 debido a que se encuentran más cercanos que en el modelo M3.

Otro de los fenómenos asociados a la introducción del parámetro de Hubbard y que se observa en la DOS es la generación de estados covalentes. Estos estados α se encuentran desocupados y se presentan con energías mayores al nivel de Fermi. El Cuadro IV muestra los máximos locales y la energía de los estados covalentes para los estados f de los modelos M2 y M3. En éste se muestra que el número de estados y la energía de éstos aumenta al incrementar el valor de U en el modelo M2, mientras que los estados y la energía oscilan para el modelo M3.

La cantidad de estados covalentes generados del modelo M2 es mayor que los del modelo M3 debido a que la interacción entre los electrones f de los átomos de Eu es más fuerte, es decir, los estados del modelo M3 se desdoblan en lugar de formar un pico bien definido (Fig. 2c).

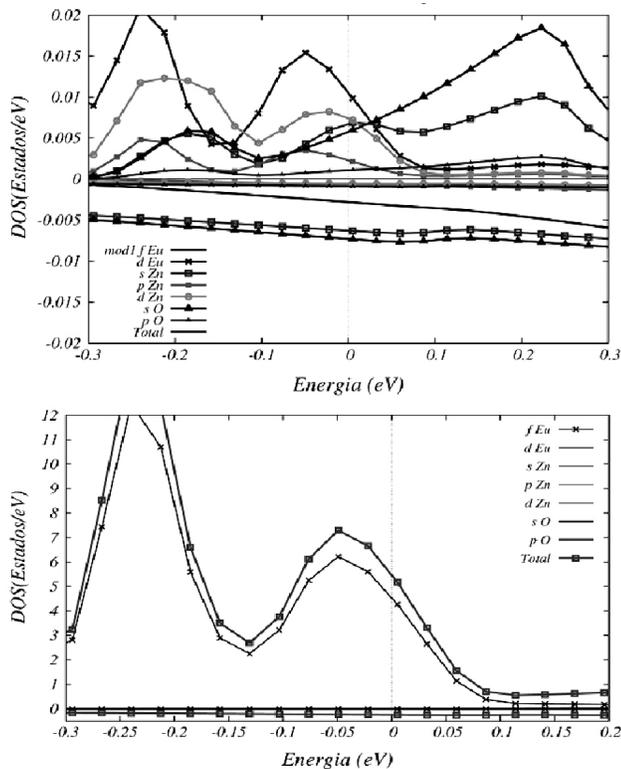


FIGURA 4. Densidad parcial de (a) estados *s*, *p*, y *d* del ZnO y (b) estados *f* del Eu del modelo M1 con $U=0.0$ Ry.

En las Figs. 4 y 5 se observa la densidad de estados de los diferentes tipos de orbitales existentes en el modelo M3 y calculadas con $U=0$ Ry y $U=0.3$ Ry respectivamente. La Fig. 4a muestra los estados *s*, *p*, y *d* de los átomos del sistema anfitrión (ZnO) y los estados *d* y *f* del Eu. Se puede ver que existe un pico en la densidad de estados con espín α para energías menores al nivel de Fermi que pertenecen a electrones *d* del átomo de Eu y electrones *d* y *s* del Zn, mientras que el oxígeno contribuye con estados *s* para energías superiores. Además, la densidad de estados en el nivel de Fermi se genera a partir de los estados *f* del Eu (Fig. 4b). La diferencia entre el número de estados *f* y *d* del Eu en el nivel de Fermi es de aproximadamente 4 eV. Para el caso de estados β , los orbitales *s* del átomo de oxígeno contribuyen con la mayor cantidad de estados, junto con los orbitales *s* del Zn y *f* del Eu.

Al incrementar el valor del parámetro de Hubbard, los estados del sistema se extienden a rangos mayores de energía. Los picos obtenidos para el caso $U=0$ Ry se tienen para energías menores cuando $U=0.3$ Ry. En este caso, los estados con espín α en el nivel de Fermi se generan debido a la resonancia tipo Kondo. Ésta se compone principalmente de estados *f* del Eu y, en menor medida, de estados *d* del Eu, *d* del Zn y *s* del O. Comparando las Figs. 4 y 5, se observa que el máximo de estados *d* y *f* del Eu en la primera se obtiene para energías menores al nivel de Fermi, mientras que en la segunda se tiene para esta energía. Además, se puede ver que la contribución del estado *s* del oxígeno es mayor y la del *d* del Zn permanece constante. Por otro lado, los estados β en el nivel de Fermi no cambian al variar el valor del parámetro U .

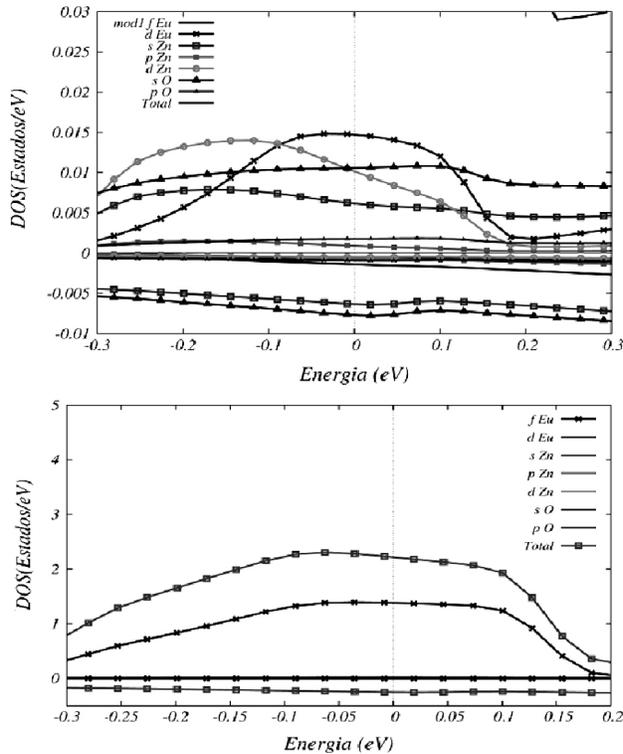


FIGURA 5. Densidad parcial de (a) estados *s*, *p*, y *d* del ZnO y (b) estados *f* del Eu del modelo M1 con $U=0.3$ Ry.

Finalmente, de este análisis se desprende que existe una hibridación entre los orbitales de la impureza y el anfitrión que dan lugar a la existencia de la resonancia tipo Kondo y que ésta depende de las interacciones entre los distintos orbitales en el sistema.

4. Conclusiones

La interacción entre iones de Eu vecinos es menor entre mayor es el número de átomos en la supercelda empleada. Además, a medida que se aumenta el valor del parámetro de interacción U , es más difícil que la energía de los electrones alcancen el sitio localizado, es decir, requieren de mayor energía para interactuar con los orbitales *f* localizados de la impureza.

Al observar las bandas del ZnO se observa que hay una mayor contribución de estados *d* del átomo de Zn en la zona baja de valencia que en la región cercana a la energía de Fermi. En ésta hay más estados *s* del O, los cuales contribuyen también de manera importante a los estados excitados. Esto último indica que existe una hibridación entre los orbitales *d* del Zn, *s* del O y *f* del Eu en el sistema dopado.

La resonancia tipo Kondo observada tiene la forma de una Lorentziana, acorde al modelo de Anderson [28], donde se nota que, cuando en el sistema se incrementa el valor del término de correlación U , la resonancia se deforma suavemente desde una Lorentziana perfecta. La hibridación es la misma en todos los modelos ya que el medio alrededor de los

átomos de Eu y sus vecinos no cambia y la interacción que disminuye entre los modelos es la de los orbitales f .

Los fenómenos descritos en los materiales cristalinos dopados con iones de lantánidos deben tomarse en cuenta al estudiar las propiedades de estos sistemas. En particular, esto es válido cuando el compuesto considerado sea un semiconductor pues se espera una hibridación importante en el sistema. En cambio, para compuestos iónicos, su naturaleza impedirá la existencia de una fuerte hibridación.

Agradecimientos

Agradecemos su apoyo al CONACYT y al ICyTDF. Al tiempo de computo otorgado a DGSCA-CU UNAM y al IF-UNAM en los clusters Kanbalam y Ollin, respectivamente. Especialmente a Carlos López Nataren que esta al cargo del cluster ollin, a Leobardo Itehua Rico por su soporte técnico en la paralelización del programa WIEN2k en Kanbalam y al CA de Modelado Computacional de Materiales Instituto de Física de la BUAP.

1. P. Coleman, *Lectures on the physics of highly correlated electron systems* (Chap. Local moment physics in heavy electron systems, AIOP, 2002) p. 79.
2. V.I. Anisimov, *Strong Coulomb Correlation in Electronic Structure Calculations: Beyond the local density approximation* 1st ed. (Gordon and Breach Science Publishers, 2000).
3. J. Laegsgaard y A. Svane, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3450.
4. K. Held, A.K. McMahan y R.T. Scalettar, *Phys. Rev. Lett* **87** (2001) 276404.
5. L. Kouwenhoven y L. Glazman, in *Physic World* (January, 2001) pp. 33.
6. N.F. Mott, *Rev. Modern. Physics* **40** (1968) 677.
7. Procesos característicos de metales con electrones f [23-27]. Estos metales se caracterizan por tener un calor específico a bajas temperaturas 1000 veces mayor que el esperado en la teoría del electrón libre.
8. La hibridación es la combinación de dos orbitales, por ejemplo, un orbital p y un orbital s , llamado orbital híbrido sp . Los orbitales híbridos contienen características de los orbitales atómicos, pero son diferentes en su configuración geométrica para que exista una estabilidad en la carga [29].
9. G.D. Mahan, *Many-Particles Physics* 2nd ed. (Plenium Press, New York, 1993).
10. H. Ibach, *Solid-State Physics, An Introduction to Theory and Experiment* 2nd ed. (Springer-Verlag, 1991).
11. P. Rodnyi, G. Stryganyuk, y I. Khodyuk, *Optics and Spectroscopy* **104** (2010) 210.
12. S. Bhushan y D. Diwan, *J. of Material Science Letters* **5** (1986) 723.
13. W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev* **140** (1965) A1130.
14. R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* 1st ed. (Cambridge University Press, 2004).
15. P. Fulde, *Electron Correlation in Molecules and Solids* 3rd ed. (Springer, 1995).
16. V. Anisimov, F. Aryasetiawan y A.I. Lichtenstein, *J. Phys. Condensed Matter* **9** (1997) 767.
17. V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk y G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 16929.
18. D.A. Drabold y S.K. Estreicher, *Theory of defects in semiconductors* 1st ed. (Springer Serie Topics in Applied Physics, 2007).
19. J.-M. Spaeth and H. Overhof, *Point defects in semiconductors and insulators: determination of atomic and electronic structure from paramagnetic hyperfine Interactions* 1st ed. (Springer Serie Material Science, 2003).
20. J.P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
21. B.N. Cox y P. Lloyd, *J. Phys. F: Met. Phys* **5** (1975) L197.
22. D. Cox y A. Zawadowski, *Exotic Kondo effects in Metals: Magnetic ions in crystalline electric field and tunneling centers* 1st ed. (Taylos & Francis, 1999).
23. I.M. Band, *Phys. Rev. B.* **14** (1981) L649.
24. H. Harima, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226** (2001) 83.
25. L. Maron y O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 7140.
26. R.J. Radwanski, *Acta Physica* **4** (2007) 33.
27. S.-I. Fujimori *et al.*, *Nature Physics* **3** (2007) 618.
28. G. Grosso y G.P. Parravivini, *Solid State Physics* 1st ed. (Academic Press, Cambridge University Press, 2003).
29. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids, the Physics of the Chemical Bond* (Dover, 1989).