

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



TESIS

**INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS
EN TITANATO DE ESTRONCIO (SrTiO_3)
MODIFICADO CON METALES DE TRANSICIÓN**

PRESENTADO POR:

Br. ALFREDO MAMANI CCALLA

Br. INES YULISA OVIEDO ZUÑIGA

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL
DE FÍSICO**

ASESOR:

Dr. MARCO ANTONIO ZAMALLOA JARA

ORCID: 0000-0002-7216-4659

CO-ASESOR:

Dr. ABRAHAN PABLO ASLLA QUISPE

ORCID: 0000-0002-1999-7328

CUSCO-PERÚ
2026



Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro. CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el Asesor Marco Antonio Zamalloa Jara
..... quien aplica el software de detección de similitud al
trabajo de investigación/tesis titulada: Investigación teórica de las propiedades
ópticas en titanato de estroncio (SrTiO_3) modificado
con metales de transición

Presentado por: Alfredo Mamani Cealla DNI N° 10507049;
presentado por: Ines Yulisa Oviedo Zuñiga DNI N°: 76419327
Para optar el título Profesional/Grado Académico de Físico

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 2 veces, mediante el
Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de**
Similitud en la UNSAAC y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 9 %.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	☒
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	☐
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	☐

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y **adjunto**
las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco, 03 de junio de 2026

Firma

Post firma Marco Antonio Zamalloa Jara

Nro. de DNI 06445847

ORCID del Asesor 0000-0002-7216-4659

Se adjunta:

- Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: oid: 27259:597151626

ALFREDO MAMANI CCALLA - INES YULISA OVIEDO...

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS EN TITANATO DE ESTRONCIO (SrTiO₃) MODIFICADO CON ME...

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::27259:597151626

130 páginas

Fecha de entrega

3 jun 2026, 2:49 p.m. GMT-5

37.400 palabras

Fecha de descarga

3 jun 2026, 2:54 p.m. GMT-5

194.861 caracteres

Nombre del archivo

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS EN TITANATO DE ESTRONCIO (SrTiO₃) M....pdf

Tamaño del archivo

10.6 MB

9% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 9 palabras)

Fuentes principales

- 7%  Fuentes de Internet
- 3%  Publicaciones
- 6%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
93 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
78 caracteres sospechosos en N.º de página
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Dedicatoria

Dedico este trabajo, ante todo, a mis padres Julián y Modesta, cuyo amor incondicional, sacrificio y ejemplo han sido la fuerza silenciosa pero constante que me ha sostenido en cada paso de este camino académico. A ustedes, que me enseñaron a persistir con humildad, a valorar el conocimiento y a no olvidar nunca de dónde vengo.

Extiendo también esta dedicatoria a la sabiduría de mis ancestros y a la cosmovisión andina, que ha sabido guiarme con equilibrio y propósito a través del tiempo. A los Apus, a la Pachamama y a los Dioses tutelares que, desde su sagrado silencio, han ofrecido orientación, protección y sentido a cada decisión tomada. Porque en cada esfuerzo y en cada logro, resuena la voz de quienes caminan conmigo aunque no se vean.

— ALFREDO

Dedico esta tesis a mis padres, María Reynalda y José; a mi adorada hija, Tatiana; a mi querida abuela, Lola Dolores; y a mis hermanos y tíos, quienes son mi mayor fuente de fortaleza. Su amor y apoyo incondicional me han acompañado en cada paso de este camino.

— YULISA

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba (UNIQ) y al proyecto de investigación *Propiedades Electrónicas y Ópticas de Sistemas Ferróeléctricos modificados*, por el apoyo brindado para el desarrollo de la presente investigación.

En primer lugar, agradecemos a nuestro asesor, Dr. Marco Antonio Zamalloa Jara, por su orientación académica, sus valiosas observaciones, la confianza depositada en nosotros durante cada etapa de este trabajo.

Asimismo, manifestamos nuestros agradecimientos a nuestro co - asesor, Dr. Abrahan Pablo Aslla Quispe, por sus sugerencias, recomendaciones y aportes científicos que contribuyeron significativamente a mejorar la calidad de esta investigación.

Nuestro reconocimiento también se extiende a los docentes y compañeros de estudios que, de una u otra manera, compartieron sus conocimientos, experiencias y palabras de aliento a lo largo de este proceso académico.

De manera especial, agradecemos a los miembros del jurado evaluador por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por las valiosas observaciones y recomendaciones realizadas, las cuales contribuyeron a enriquecer el contenido de la presente tesis.

Deseamos expresar nuestro más profundo agradecimiento a nuestros padres, por su amor incondicional, sacrificio y apoyo constante a lo largo de nuestras vidas. Gracias a los valores, principios y enseñanzas que nos inculcaron, hemos podido afrontar los desafíos de nuestra formación académica y profesional. Este logro no solo nos pertenece, sino que también es el reflejo de su esfuerzo, confianza y dedicación.

Finalmente, agradecemos a todas aquellas personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron al desarrollo de esta investigación y al logro de este importante objetivo profesional.

A todos ellos, nuestro más sincero reconocimiento y gratitud.

Resumen

El titanato de estroncio (SrTiO_3) es una perovskita ampliamente estudiada por sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, así como por su potencial aplicación en procesos fotocatalíticos y dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, su amplia brecha energética limita la absorción de radiación en la región visible del espectro electromagnético. En este trabajo se investigó teóricamente el efecto de la incorporación de metales de transición (Fe, Co y Ni) sobre las propiedades electrónicas y ópticas del SrTiO_3 , mediante simulaciones de primeros principios basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad con corrección de Hubbard (DFT+ U) y la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT).

Los resultados muestran que la sustitución parcial de átomos de Ti por metales de transición induce estados electrónicos dentro de la brecha energética del material, modificando su estructura de bandas y su respuesta óptica. Entre los sistemas estudiados, el compuesto $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ presentó el comportamiento más favorable, evidenciando un incremento significativo de la absorción en la región visible respecto al SrTiO_3 puro. Por el contrario, las modificaciones con Co y Ni produjeron efectos menos pronunciados sobre las propiedades fotoactivas.

Se concluye que la incorporación de Fe constituye una estrategia efectiva para mejorar la respuesta óptica del SrTiO_3 , lo que lo convierte en un material prometedor para aplicaciones fotocatalíticas impulsadas por luz visible.

Palabras clave: Titanato de estroncio (SrTiO_3), Metales de transición, DFT+ U , TDDFT.

Abstract

Strontium titanate (SrTiO_3) is a perovskite material widely studied for its structural, electronic, and optical properties, as well as for its potential applications in photocatalytic processes and optoelectronic devices. However, its wide band gap limits the absorption of radiation within the visible region of the electromagnetic spectrum. In this work, the effect of incorporating transition metals (Fe, Co, and Ni) on the electronic and optical properties of SrTiO_3 was theoretically investigated through first-principles simulations based on Density Functional Theory with Hubbard correction (DFT+ U) and Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT).

The results show that the partial substitution of Ti atoms with transition metals induces electronic states within the band gap of the material, modifying its band structure and optical response. Among the systems studied, the compound $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ exhibited the most favorable behavior, showing a significant enhancement of visible-light absorption compared with pristine SrTiO_3 . In contrast, Co- and Ni-modified systems produced less pronounced effects on the photoactive properties.

It is concluded that Fe incorporation constitutes an effective strategy for improving the optical response of SrTiO_3 , making it a promising material for visible-light-driven photocatalytic applications.

Keywords: Strontium titanate (SrTiO_3), Transition metals, DFT+ U , TDDFT.

Índice general

Introducción	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1. Problema general	2
1.2. Problemas específicos	2
1.3. Objetivos de la investigación	3
1.3.1. Objetivo general	3
1.3.2. Objetivos específicos	3
1.4. Hipótesis	3
1.4.1. Hipótesis general	3
1.4.2. Hipótesis específicos	3
1.5. Variables e indicadores	4
1.5.1. Variables independientes:	4
1.5.2. Variables dependientes:	4
1.6. Indicadores:	4

1.7. Operacionalización de variables	5
1.8. Justificación de la investigación	5
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1. Titanato de estroncio (SrTiO_3)	7
2.2. Propiedades electrónicas y ópticas del SrTiO_3 puro	9
2.3. SrTiO_3 modificado con metales de transición (Fe, Co y Ni)	10
2.4. Hamiltoniano de la red cristalina	11
2.5. Aproximación de Born–Oppenheimer	13
2.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	14
2.6.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	14
2.7. Aproximaciones al funcional de intercambio-correlación	15
2.7.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)	15
2.7.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	16
2.7.3. Funcionales híbridos	16
2.8. Corrección de Hubbard (DFT+U)	17
2.9. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)	19
2.9.1. Teorema de Runge-Gross	19
2.10. Espectro de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)	20
2.11. Función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$	22
2.12. Índice de refracción compleja $n(\omega)$	23

2.13. Coeficiente de extinción $k(\omega)$	24
2.14. Coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$	25
2.15. Reflectividad $R(\omega)$	26
2.16. Transiciones interbanda	27
2.16.1. Transición interbanda directa	27
2.16.2. Transición interbanda indirecta	28
2.17. Antecedentes empíricos de la investigación	30
2.17.1. Antecedentes internacionales	30
2.17.2. Antecedentes Nacionales	34
3. METODOLOGÍA	35
3.1. Ámbito de estudio: localización política y geográfica	35
3.2. Tipo de investigación	35
3.3. Nivel de investigación	36
3.4. Unidad de análisis	36
3.5. Método computacional	38
3.5.1. Cálculo estructural y electrónico	38
3.5.2. Cálculo de propiedades ópticas	41
3.5.3. Procedimiento computacional	42
3.5.4. Análisis y posprocesamiento de resultados	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47

4.1.	Análisis de propiedades estructurales	47
4.1.1.	Propiedades estructurales: SrTiO_3	50
4.1.2.	Propiedades estructurales: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	51
4.1.3.	Propiedades estructurales: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$	51
4.1.4.	Propiedades estructurales: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	52
4.2.	Estructura de bandas	53
4.2.1.	Estructura de bandas: SrTiO_3 puro	54
4.2.2.	Estructura de bandas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	55
4.2.3.	Estructura de bandas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$	56
4.2.4.	Estructura de bandas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	58
4.3.	Densidad local de estados (LDOS)	59
4.3.1.	LDOS: SrTiO_3 puro	60
4.3.2.	LDOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	61
4.3.3.	LDOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$	63
4.3.4.	LDOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	65
4.4.	Densidad total de estados (DOS)	68
4.4.1.	DOS: SrTiO_3 puro	68
4.4.2.	DOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	69
4.4.3.	DOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$	70
4.4.4.	DOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	72
4.5.	Densidad de carga	73

4.5.1. Densidad de carga SrTiO_3 puro.	74
4.5.2. Densidad de carga: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	74
4.5.3. Densidad de carga: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$	75
4.5.4. Densidad de carga: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	76
4.6. Propiedades ópticas	77
4.6.1. Propiedades ópticas: SrTiO_3 puro	78
4.6.2. Propiedades ópticas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$	80
4.6.3. Propiedades ópticas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$	81
4.6.4. Propiedades ópticas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	82
4.6.5. Espectros de pérdida de energía de electrones (EELS)	85
CONCLUSIONES	94
RECOMENDACIONES	95
BIBLIOGRAFÍA	96
ANEXOS	102

Índice de figuras

2.1. Estructura cristalina ideal de la perovskita tipo ABO_3 . El catión A^{2+} se ubica en los vértices del cubo, el catión B^{4+} en el centro octaédrico de la red, y los aniones O^{2-} en las posiciones de cara, conformando octaedros BO_6 conectados tridimensionalmente. Los ejes cristalográficos a , b y c indican la orientación de la celda unitaria.	9
2.2. Transición electrónica interbanda directa.	28
2.3. Transición electrónica interbanda indirecta.	30
3.1. Celda unitaria cúbica de $SrTiO_3$ (estructura tipo perovskita, $Pm\bar{3}m$) utilizada como configuración inicial.	37
3.2. Supercelda $2 \times 2 \times 2$ de $SrTiO_3$ en su fase cúbica tipo perovskita (ABO_3). Los átomos de estroncio (celeste) ocupan las esquinas, el titanio (violeta) se ubica en los centros octaédricos y los oxígenos (rojo) se sitúan en las posiciones de cara, conformando una red extendida de octaedros TiO_6	38
3.3. Diagrama de flujo del cálculo autoconsistente (scf) en las ecuaciones de Kohn–Sham con el potencial de Hartree.	44
3.4. Esquema metodológico de los cálculos <i>ab initio</i> realizados con <i>Quantum ESPRESSO</i> . El flujo incluye optimización estructural, cálculos SCF/NSCF, bandas, DOS/LDOS, densidad de carga y propiedades ópticas (TDDFPT). .	45

4.1. Energía total (E_{tot} , en Ry) en función del parámetro de red (a , en Bohr) para SrTiO_3 cúbico, junto con el ajuste mediante la ecuación de estado de Murnaghan.	48
4.2. Estructura de bandas de SrTiO_3 : (a) puro, (b) modificado con Fe, (c) modificado con Co y (d) modificado con Ni.	54
4.3. Densidad local de estados (LDOS) de SrTiO_3 puro. (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) densidad total de estados (DOS).	60
4.4. Densidad local de estados (LDOS) de $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$: (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) Fe.	62
4.5. Densidad local de estados (LDOS) de $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$: (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) Co.	64
4.6. Densidad local de estados (LDOS) de $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$: (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) Ni.	66
4.7. Densidad total de estados (DOS) del SrTiO_3 : (a) puro, (b) modificado con Fe, (c) modificado con Co y (d) modificado con Ni.	68
4.8. Mapas de densidad de carga de SrTiO_3 y sus modificaciones con metales de transición: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, (c) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$ y (d) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$	73
4.9. Propiedades ópticas del SrTiO_3 : (a) Índice de refracción $n(\omega)$, (b) Coeficiente de extinción $k(\omega)$ (c) Reflectividad $R(\omega)$ y (d) Coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$	78
4.10. Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO_3 puro calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal ubicado en 11.68 eV corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico), característica del material.	85
4.11. Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO_3 modificado con Fe, calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal se localiza en 12.27 eV y corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico).	87

4.12. Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO_3 modificado con Co, calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal se localiza en 26.90 eV y corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico), evidenciando un desplazamiento significativo respecto al sistema puro.	89
4.13. Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO_3 modificado con Ni, calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal se localiza en = 11.89 eV y corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico), mostrando un leve desplazamiento respecto al sistema puro.	91

Índice de tablas

1.1. Operacionalización de las variables y su medición en la investigación sobre las propiedades ópticas de SrTiO_3 modificado con metales de transición. . .	5
4.1. Parámetros de celda y volumen del SrTiO_3 puro y modificado con Fe, Co y Ni.	50
4.2. Comparación de valores experimentales y teóricos del parámetro de red (a) y de la brecha de energía (E_g) del SrTiO_3	53
4.3. Resumen comparativo de los estados intra-gap, la brecha energética de SrTiO_3 puro y modificado con Fe, Co y Ni	59
4.4. Comparación de propiedades ópticas en la región visible (1.6–3.1 eV) para SrTiO_3 puro y modificado con metales de transición.	84
4.5. Resumen comparativo de los estados intra-gap, la brecha energética y la respuesta óptica de SrTiO_3 puro y modificado con Fe, Co y Ni.	93

Introducción

El titanato de estroncio (SrTiO_3) es un material con estructura perovskita (ABO_3) que destaca por su elevada estabilidad química y térmica, lo que lo convierte en un candidato atractivo para aplicaciones en optoelectrónica, fotocátalisis y conversión de energía solar. No obstante, su amplia brecha energética, del orden de ~ 3.2 eV (Kok et al., 2015), limita la absorción de luz en el rango visible, reduciendo su eficiencia en dispositivos fotovoltaicos y fotocatalíticos (Hou et al., 2021). Una de las estrategias más estudiadas para superar esta limitación consiste en la *modificación con metales de transición* (Fe, Co y Ni), que al sustituir parcialmente los sitios de Ti generan niveles electrónicos dentro de la brecha prohibida. Esta alteración favorece transiciones ópticas adicionales y extiende la absorción hacia la región visible, lo que abre la posibilidad de incrementar la eficiencia de dispositivos basados en SrTiO_3 (Kubacki, Kajewski et al., 2018b; Perry, Kim et al., 2019). A pesar de los avances experimentales, aún persisten vacíos en la comprensión teórica de los mecanismos electrónicos responsables de estas mejoras, particularmente en lo relacionado con la descripción precisa de los orbitales d fuertemente correlacionados de los metales de transición. En este sentido, la *Density Functional Theory* (DFT) con corrección de Hubbard (DFT+ U) constituye una herramienta idónea para abordar estos sistemas, mientras que su extensión dependiente del tiempo (TDDFT) permite analizar de manera más completa la respuesta óptica. En esta tesis se emplean simulaciones de primeros principios bajo el esquema DFT+ U -TDDFT para estudiar el impacto de la modificación con Fe, Co y Ni sobre la estructura de bandas, densidad de estados y propiedades ópticas del SrTiO_3 .

Capítulo 1

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Problema general

¿Cómo afecta la incorporación de metales de transición como impurezas en la estructura cristalina del titanato de estroncio (SrTiO_3) a propiedades ópticas como el gap de energía, el espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) y el índice de refracción, considerando los enfoques de la DFT + U y la TDDFT?

1.2. Problemas específicos

1. ¿De qué manera la modificación del SrTiO_3 con iones de Fe, Co y Ni influye en la estructura de bandas y el gap de energía?
2. ¿Cómo afecta la incorporación de estos iones en la red cristalina del SrTiO_3 a los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS)?
3. ¿Cómo varía el índice de refracción del SrTiO_3 debido a la presencia de iones de metales de transición (Fe, Co y Ni) como modificadores en su estructura cristalina?

1.3. Objetivos de la investigación

1.3.1. Objetivo general

Investigar cómo la *modificación con metales de transición* (Fe, Co y Ni) en la estructura cristalina del SrTiO_3 afecta sus propiedades ópticas, específicamente el *gap* de energía, el espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) y el índice de refracción, empleando simulaciones de primeros principios bajo los enfoques de la DFT+ U y la TDDFT.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Analizar las variaciones del *gap* de energía y la estructura de bandas en el SrTiO_3 al incorporar iones de Fe, Co y Ni como modificadores de la red cristalina.
2. Evaluar los cambios en los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO_3 modificados con Fe, Co y Ni.
3. Determinar cómo se modifica el índice de refracción del SrTiO_3 debido a la incorporación de iones de metales de transición (Fe, Co y Ni) en su estructura cristalina.

1.4. Hipótesis

1.4.1. Hipótesis general

La incorporación de metales de transición (Fe, Co y Ni) en la estructura cristalina del SrTiO_3 modifica significativamente sus propiedades ópticas, reduciendo el *gap* de energía, alterando los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) y variando el índice de refracción, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DFT+ U y TDDFT.

1.4.2. Hipótesis específicos

1. La *modificación con metales de transición* (Fe, Co y Ni) reduce el *gap* de energía del SrTiO_3 y genera cambios notorios en su estructura de bandas.

2. Los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO_3 presentan variaciones en el rango del visible como consecuencia de la incorporación de Fe, Co y Ni, lo que evidencia una capacidad de absorción de luz.
3. El índice de refracción del SrTiO_3 se ve modificado por la presencia de iones de Fe, Co y Ni en la red cristalina, lo que confirma cambios en la respuesta óptica del material.

1.5. Variables e indicadores

1.5.1. Variables independientes:

- Tipo de metal de transición incorporado en la estructura cristalina del SrTiO_3 : hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni).

1.5.2. Variables dependientes:

Propiedades ópticas y electrónicas del SrTiO_3 modificadas con metales de transición:

- Gap de energía y estructura de bandas
- Espectros de pérdida de energía de electrones (EELS)
- Índice de refracción complejo

1.6. Indicadores:

Medidas específicas y observables para cada variable dependiente

- Valor calculado del *gap* de energía (eV) obtenido de la estructura de bandas.
- Representación gráfica y desplazamientos en los espectros EELS.
- Valores calculados de la parte real e imaginaria del índice de refracción.

1.7. Operacionalización de variables

Tabla 1.1

Operacionalización de las variables y su medición en la investigación sobre las propiedades ópticas de SrTiO₃ modificado con metales de transición.

Variable	Definición operacional	Medición	Indicadores
Tipo de metal de transición (independiente)	Inclusión de Fe, Co y Ni en sustitución parcial del Ti en la red cristalina de SrTiO ₃ .	Selección del elemento modificante en las simulaciones de primeros principios (DFT+ <i>U</i>).	Identificación del metal utilizado como modificador (Fe, Co y Ni).
Gap de energía y estructura de bandas	Diferencia energética entre la banda de valencia (VBM) y la de conducción (CBM).	Cálculo mediante DFT+ <i>U</i> a partir de la estructura de bandas electrónicas.	Valor del gap en eV; tipo de transición (directa o indirecta).
Espectros EELS	Energía perdida por electrones al interactuar con el material.	Simulación de espectros con TDDFT.	Posición de picos y desplazamientos en el rango visible.
Índice de refracción complejo	Parte real (propagación de la luz) y parte imaginaria (absorción/extinción).	Cálculo de la función dieléctrica compleja $\epsilon(\omega)$ mediante TDDFT.	Valores numéricos de $n(\omega)$, $R(\omega)$, $\alpha(\omega)$ y $k(\omega)$ en función de la energía.

Nota. Las mediciones se basan en simulaciones realizadas dentro de la teoría del DFT+*U* y TDDFT.

1.8. Justificación de la investigación

El titanato de estroncio (SrTiO₃) se ha consolidado como uno de los materiales perovskitas más prometedores para aplicaciones en el ámbito de la energía y la optoelectrónica, debido a su elevada estabilidad térmica y química, así como a su versatilidad en procesos fotocatalíticos (Hou et al., 2021). Sin embargo, su amplia brecha energética, cercana a 3.2 eV (Kok et al., 2015), limita fuertemente la absorción de radiación en el rango visible, lo que restringe su desempeño en celdas solares y en procesos de fotocátalisis. Frente a esta limitación, diferentes

estrategias han sido exploradas para modificar sus propiedades electrónicas. Entre ellas, la *modificación con metales de transición* (Fe, Co y Ni) ha demostrado ser una vía efectiva para introducir estados electrónicos dentro de la brecha prohibida, ampliando la absorción hacia el visible y mejorando la eficiencia fotocatalítica y optoelectrónica del sistema (Perry, Kim et al., 2019). A pesar de estos avances, persisten vacíos importantes en la comprensión teórica de cómo cada uno de estos elementos modificadores afecta la estructura electrónica y óptica del SrTiO_3 , especialmente al considerar la naturaleza fuertemente correlacionada de los orbitales d . En este contexto, la aplicación de la *Density Functional Theory* con corrección de Hubbard (DFT+ U) constituye una herramienta robusta para describir con mayor precisión los estados electrónicos localizados, mientras que su extensión dependiente del tiempo (TDDFT) permite explorar de manera detallada la respuesta óptica del material. El uso combinado de estas técnicas ofrece una base sólida para predecir propiedades fundamentales y establecer relaciones directas entre la modificación estructural inducida por metales de transición y el comportamiento cuántico-electrónico resultante. De este modo, la presente investigación se justifica en dos niveles: **(i)** en el plano científico, porque contribuye a cerrar vacíos de conocimiento sobre los mecanismos electrónicos y ópticos que gobiernan la modificación de SrTiO_3 con metales de transición; y **(ii)** en el plano tecnológico, porque los hallazgos pueden orientar el diseño de materiales más eficientes y sostenibles para la conversión de energía solar y el desarrollo de tecnologías limpias.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo, se presenta el marco teórico que sirve como base para el desarrollo de esta tesis. A través de él, se abordan los principios y conceptos fundamentales que sustentan los resultados obtenidos y el análisis de datos, centrándose en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

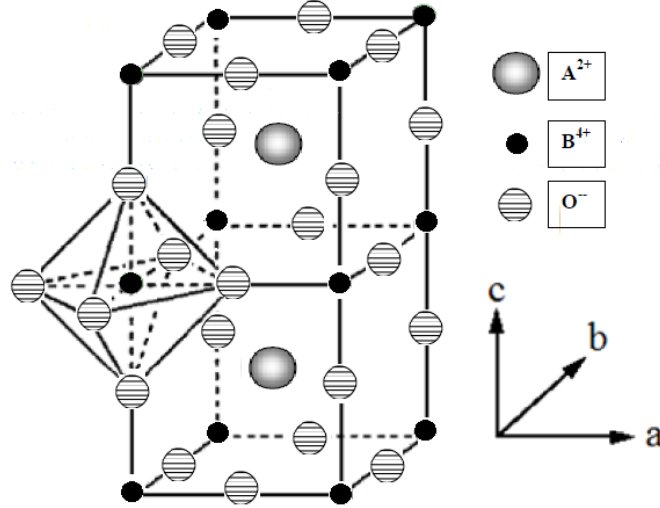
2.1. Titanato de estroncio (SrTiO_3)

El titanato de estroncio (SrTiO_3) es un óxido de transición perteneciente a la familia de las perovskitas con fórmula general ABO_3 , donde el catión A ocupa los vértices de la celda cúbica y el catión B se sitúa en el centro del octaedro formado por los aniones oxígeno. En el caso particular del SrTiO_3 como se muestra en la figura 3.1, los iones Sr^{2+} se localizan en las esquinas del cubo, mientras que los iones Ti^{4+} se encuentran en el centro de los octaedros TiO_6 y los O^{2-} en las caras del cubo, generando una red tridimensional altamente simétrica y estable (Howard y Stokes, 2005; Rao y Gopalakrishnan, 1997; Reaney y Iddles, 2006). A temperatura ambiente, el SrTiO_3 cristaliza en una fase cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ y un parámetro de red de $a = 3.905 \text{ \AA}$ (Bentham et al., 2001). En la notación de Hermann–Mauguin, este símbolo se interpreta como: P (red primitiva), m (plano espejo), $\bar{3}$ (eje de rotoinversión de orden 3) y m (segundo plano espejo), lo que confirma la alta simetría cúbica de la fase ideal. En esta configuración, cada ion Ti^{4+} se coordina octaédricamente con seis oxígenos, mientras que el Sr^{2+} se rodea de doce oxígenos en un entorno dodecaédrico. No obstante, al disminuir la temperatura por debajo de aproximadamente 105 K, el material experimenta una ligera

rotación antiferrodistortiva de los octaedros TiO_6 , lo que conduce a una transición hacia una fase tetragonal con grupo espacial $I4/mcm$ (L. et al., 2000; Lytle, 1964). Estas distorsiones, aunque sutiles, influyen en las propiedades dieléctricas y electrónicas, especialmente en la respuesta óptica del material (Reaney y Iddles, 2006). Desde el punto de vista electrónico, el SrTiO_3 presenta una brecha de energía indirecta del orden de 3.2 eV, correspondiente a una transición entre los puntos de alta simetría Γ (mínimo de la banda de conducción) y R (máximo de la banda de valencia) en la zona de Brillouin (Bentham et al., 2001; Capizzi y Frova, 1970). La banda de valencia está dominada por orbitales $\text{O}-2p$, mientras que la banda de conducción está compuesta principalmente por orbitales $\text{Ti}-3d$ de carácter t_{2g} , lo que origina una fuerte hibridación $\text{O}-2p/\text{Ti}-3d$ (Aschauer y Spaldin, 2014; A. Kar et al., 2021; H. Rojas et al., 2020). Esta hibridación es responsable de la naturaleza semiconductora del material y de su alta estabilidad estructural. Debido a su amplia brecha de energía, el SrTiO_3 es transparente en la región visible y sólo absorbe radiación en el rango ultravioleta (UV), con un borde de absorción cercano a 380 nm (Capizzi y Frova, 1970). Además, su elevada permitividad dieléctrica ($\epsilon_r \approx 300$ a temperatura ambiente) y su estabilidad térmica lo convierten en un material de referencia en la ciencia de los óxidos complejos. Estas características han motivado su amplio uso como sustrato para películas delgadas, en heteroestructuras ferroeléctricas, dispositivos optoelectrónicos y fotocatalizadores (Haeni et al., 2004; Tokura y Nagaosa, 2017). Una propiedad distintiva del SrTiO_3 es su capacidad para tolerar sustituciones en los sitios A o B sin comprometer la estabilidad de su red cristalina. Esta flexibilidad química permite modificar sus propiedades electrónicas y ópticas mediante la incorporación de elementos de transición, como Fe, Co o Ni, que introducen estados electrónicos dentro de la brecha prohibida. Estas modificaciones estructurales y electrónicas serán tratadas en la siguiente sección como punto de partida para comprender la relación entre la composición química, la estructura electrónica y la respuesta óptica de los sistemas modificados basados en SrTiO_3 .

Figura 2.1

Estructura cristalina ideal de la perovskita tipo ABO_3 . El catión A^{2+} se ubica en los vértices del cubo, el catión B^{4+} en el centro octaédrico de la red, y los aniones O^{2-} en las posiciones de cara, conformando octaedros BO_6 conectados tridimensionalmente. Los ejes cristalográficos a , b y c indican la orientación de la celda unitaria.



Nota. Representación esquemática clásica de la estructura perovskita cúbica ($Pm\bar{3}m$), elaborada con fines ilustrativos. Las esferas grises, negras y blancas representan los iones A^{2+} , B^{4+} y O^{2-} , respectivamente. Este modelo constituye la base estructural de materiales del tipo ABO_3 , entre ellos el titanato de estroncio ($SrTiO_3$), que es el sistema de estudio principal de esta investigación.

2.2. Propiedades electrónicas y ópticas del $SrTiO_3$ puro

El $SrTiO_3$ es un óxido de transición con estructura perovskita cúbica que exhibe un comportamiento semiconductor caracterizado por una brecha de energía (E_g) indirecta de aproximadamente 3.2 eV, asociada a una transición entre los puntos de alta simetría Γ (mínimo de la banda de conducción) y R (máximo de la banda de valencia) en la zona de Brillouin (Benthem et al., 2001; Capizzi y Frova, 1970). Este valor ha sido confirmado experimentalmente mediante medidas de absorción óptica y espectroscopía UV-vis, y se encuentra en buen acuerdo con resultados de primeros principios que consideran correcciones tipo DFT+ U o aproximaciones híbridas (A. Kar et al., 2021; H. Rojas et al., 2020). Desde el punto de vista electrónico, la parte superior de la banda de valencia (VBM) está dominada por orbitales O- $2p$, mientras que el fondo de la banda de conducción (CBM) está formado

principalmente por orbitales Ti-3*d* de carácter t_{2g} (Aschauer y Spaldin, 2014; Benthem et al., 2001). Esta hibridación confiere al SrTiO₃ una densidad de estados fuertemente anisotrópica, donde la separación entre los niveles 2*p* y 3*d* define el ancho de la brecha y controla la absorción óptica del material. Debido a la magnitud de su brecha de energía, el SrTiO₃ es transparente en el rango visible del espectro electromagnético y presenta una absorción significativa en la región ultravioleta (UV), con un borde de absorción alrededor de 380 nm (Capizzi y Frova, 1970). Esta característica, junto con su alta permitividad dieléctrica ($\epsilon_r \approx 300$ a temperatura ambiente) y su notable estabilidad estructural, lo convierten en un material de referencia para aplicaciones optoelectrónicas, especialmente como sustrato en películas delgadas de óxidos funcionales y en heteroestructuras ferroeléctricas (Haeni et al., 2004; Tokura y Nagaosa, 2017). La alta calidad cristalina del SrTiO₃ y la facilidad para ajustarse epitaxialmente con otros óxidos del tipo ABO₃ permiten obtener interfaces coherentes con excelentes propiedades electrónicas. Estos factores explican su amplio uso como material base en dispositivos ópticos, fotocatalíticos y de transporte electrónico, así como en investigaciones sobre transiciones metal-aislante inducidas por modificación o tensión mecánica.

2.3. SrTiO₃ modificado con metales de transición (Fe, Co y Ni)

El titanato de estroncio (SrTiO₃) es una perovskita ampliamente estudiada por su alta estabilidad estructural, su notable permitividad dieléctrica y su transparencia en el rango visible, propiedades que la hacen atractiva para aplicaciones optoelectrónicas y fotocatalíticas (Hou et al., 2021). Sin embargo, su amplia brecha de energía ($E_g \approx 3.2$ eV) limita la absorción de luz al rango ultravioleta, reduciendo la eficiencia en la conversión y aprovechamiento de la energía solar (Capizzi y Frova, 1970). El carácter óptico del SrTiO₃ está determinado por transiciones entre los orbitales O-2*p* de la banda de valencia y Ti-3*d* de la banda de conducción (Aschauer y Spaldin, 2014; Benthem et al., 2001). Una forma efectiva de modificar estas transiciones es mediante la incorporación de metales de transición en el sitio *B* de la red perovskita. La sustitución parcial de Ti por Fe, Co o Ni introduce orbitales 3*d* adicionales que generan estados intermedios dentro de la brecha, posibilitando la absorción de fotones en el rango visible (1.6–3.1 eV) y mejorando la respuesta óptica (Kubacki, Kajewski et al., 2018a; Perry, Cooper et al., 2019). Estas modificaciones también alteran la estructura de bandas y la densidad local de estados, afectando parámetros ópticos como la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$, el índice de refracción $n(\omega)$ y el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ (Hou et

al., 2021). Además, la presencia de iones de transición puede favorecer la separación de cargas electrón–hueco y disminuir la recombinación radiativa, contribuyendo al aumento de la eficiencia en dispositivos fotovoltaicos y fotocatalíticos (Mishra et al., 2023). En conjunto, la modificación del SrTiO_3 con Fe, Co y Ni constituye una estrategia eficaz para reducir su brecha energética y extender su actividad óptica hacia el visible. Su estudio teórico, mediante la teoría del funcional de la densidad con corrección de Hubbard (DFT+U) y su extensión dependiente del tiempo (TDDFT), permite comprender y predecir con precisión los cambios estructurales y electrónicos asociados a esta mejora.

2.4. Hamiltoniano de la red cristalina

El comportamiento cuántico de los electrones en un sólido se describe a partir del Hamiltoniano total del sistema, el cual reúne los términos de energía cinética y los potenciales de interacción entre los electrones y los núcleos. En el caso de un cristal, donde los átomos se disponen de manera periódica, el Hamiltoniano adopta una forma particular que refleja dicha periodicidad. De manera general, puede expresarse como (Ashcroft y Mermin, 1976; Martin, 2004):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{I \neq J} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2,$$

donde los términos representan, respectivamente, la energía cinética de los electrones, la atracción Coulombiana electrón–ión, la repulsión electrón–electrón, la repulsión entre los núcleos y la energía cinética de los núcleos. Esta formulación corresponde al Hamiltoniano electrónico del sistema cristalino antes de aplicar la aproximación de Born–Oppenheimer, en la que se separan los movimientos electrónicos y nucleares debido a sus diferentes escalas temporales.

En un sólido cristalino, los iones se encuentran dispuestos en una red periódica caracterizada por un potencial $V(\mathbf{r})$ que satisface la condición de traslación del retículo:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

siendo $\mathbf{R}$ un vector de la red de Bravais. Este potencial periódico confiere al Hamiltoniano del sólido una simetría traslacional que permite describir los estados electrónicos mediante la *teoría de Bloch*, la cual establece que las funciones de onda electrónicas adoptan la forma:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

donde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tiene la misma periodicidad que la red, n denota el número de banda y $\mathbf{k}$ es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin (Giannozzi et al., 2009; Kaxiras, 2003).

El Hamiltoniano de la red cristalina, bajo esta descripción, puede escribirse como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

donde el potencial $V(\mathbf{r})$ representa la contribución promedio del campo electrostático generado por los iones de la red y por la densidad electrónica del cristal. La solución de la ecuación de Schrödinger con este Hamiltoniano conduce al espectro de energías permitidas, originando las bandas de valencia y de conducción que determinan las propiedades electrónicas y ópticas del material (Ashcroft y Mermin, 1976; Kittel, 2005). En materiales tipo perovskita como el SrTiO_3 , la naturaleza periódica del potencial y la fuerte hibridación entre los orbitales O-2p y Ti-3d condicionan la forma del Hamiltoniano efectivo. Las modificaciones introducidas por metales de transición (Fe, Co o Ni) alteran este potencial periódico, provocando distorsiones locales y variaciones en el acoplamiento electrónico que dan lugar a nuevos estados dentro de la brecha de energía. Este fenómeno se refleja en el corrimiento del borde de absorción hacia el visible y en la variación de los parámetros ópticos obtenidos a partir del formalismo de la teoría del funcional de la densidad (Hou et al., 2021; Perry, Cooper et al., 2019). En síntesis, el Hamiltoniano de la red cristalina constituye el punto de partida para el tratamiento teórico de la estructura electrónica en sólidos. Su forma periódica, derivada de la simetría del retículo, permite la descripción de los estados electrónicos mediante funciones de Bloch y fundamenta los métodos de primeros principios utilizados en este trabajo, tales como DFT+U y TDDFT, aplicados al estudio de las propiedades electrónicas y ópticas del SrTiO_3 modificado con metales de transición.

2.5. Aproximación de Born–Oppenheimer

En la simulación de materiales mediante métodos de primeros principios, la primera simplificación esencial que permite tratar de manera separada los movimientos electrónicos y nucleares es la *aproximación de Born–Oppenheimer*, propuesta por Max Born y Robert Oppenheimer en 1927 (Born y Oppenheimer, 1927). Dicha aproximación se fundamenta en la diferencia de masas entre los núcleos y los electrones: los núcleos son varios miles de veces más pesados, por lo que su movimiento es mucho más lento. Como consecuencia, durante el movimiento de los electrones, las posiciones nucleares pueden considerarse prácticamente fijas. Esta suposición permite desacoplar el problema electrónico del nuclear, resolviendo primero la estructura electrónica para una configuración dada de los núcleos (Kaxiras, 2003; Martin, 2004).

De manera general, el Hamiltoniano total de un sistema cuántico formado por N electrones y M núcleos se expresa como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.4)$$

donde $\hat{T}_e$ y $\hat{T}_n$ representan las energías cinéticas de los electrones y los núcleos, respectivamente, mientras que los términos $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{en}$ y $\hat{V}_{nn}$ corresponden a las interacciones electrón–electrón, electrón–núcleo y núcleo–núcleo. Bajo la aproximación de Born–Oppenheimer, los núcleos se tratan como partículas estáticas en posiciones fijas $\mathbf{R}$, y la ecuación de Schrödinger se resuelve únicamente para las coordenadas electrónicas $\mathbf{r}$:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

donde $\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa el Hamiltoniano electrónico dependiente de los parámetros nucleares. Esta ecuación describe un sistema de muchos electrones sometidos al potencial generado por los núcleos inmóviles. Su solución proporciona la energía electrónica $E_e(\mathbf{R})$, que actúa como un potencial efectivo sobre los núcleos. De este modo, la aproximación de Born–Oppenheimer permite reducir el complejo problema cuántico de un sistema de $N + M$ partículas a un problema puramente electrónico dependiente de los parámetros nucleares. Este principio constituye la base conceptual de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que será abordada en la siguiente sección como el marco teórico fundamental para el estudio de las propiedades estructurales y ópticas del SrTiO₃ modificado con metales de transición.

2.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT, por sus siglas en inglés) constituye uno de los pilares fundamentales en la física del estado sólido y la química computacional moderna. Su formulación permite describir sistemas cuánticos de muchos electrones mediante la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en lugar de la función de onda de $3N$ coordenadas, reduciendo significativamente la complejidad del problema. La DFT se fundamenta en dos teoremas centrales propuestos por Hohenberg y Kohn en 1964 (Hohenberg y Kohn, 1964), que establecen el marco teórico para el estudio del estado fundamental de sistemas electrónicos.

2.6.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1. *la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ determina de manera única el potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, y por tanto, todas las propiedades del sistema en su estado fundamental. En consecuencia, la energía total puede expresarse como un funcional de la densidad:*

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

donde $T[\rho]$ representa la energía cinética y $V_{ee}[\rho]$ la energía de interacción electrón-electrón.

Teorema 2. *el funcional de energía $E[\rho]$ alcanza su mínimo para la densidad electrónica real del estado fundamental, cumpliéndose la condición de variacionalidad:*

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho].$$

No obstante, la forma exacta de los funcionales $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ es desconocida. Con el fin de abordar este problema, Kohn y Sham (1965) reformularon la DFT introduciendo un sistema auxiliar de electrones no interactuantes que reproduce la misma densidad electrónica del sistema real (Kohn y Sham, 1965). El Hamiltoniano efectivo asociado a este sistema se conoce como *Hamiltoniano de Kohn-Sham* y se expresa como:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$

donde el potencial efectivo V_{eff} incluye todas las interacciones relevantes en forma de funcional de la densidad:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

siendo $V_H(\mathbf{r})$ el potencial de Hartree (interacción clásica Coulombiana) y $V_{XC}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio–correlación, que contiene los efectos cuánticos no clásicos de la interacción electrón–electrón (Kaxiras, 2003; Martin, 2004). La ecuación de Kohn–Sham se resuelve de manera autoconsistente:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

y la densidad electrónica se obtiene a partir de los orbitales de Kohn–Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

2.7. Aproximaciones al funcional de intercambio–correlación

El término de intercambio–correlación $E_{XC}[\rho]$ es el componente más complejo del formalismo de Kohn–Sham, ya que contiene todos los efectos cuánticos asociados al principio de exclusión de Pauli y a las correlaciones electrón–electrón. Dado que su forma exacta es desconocida, deben introducirse aproximaciones funcionales que permitan expresar E_{XC} en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y, en algunos casos, de su gradiente. El término de intercambio–correlación V_{XC} es el único componente del potencial efectivo cuya forma exacta se desconoce, por lo que debe aproximarse mediante esquemas funcionales. Entre los más utilizados se encuentran:

2.7.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)

En esta aproximación se asume que el sistema electrónico puede describirse localmente como un gas homogéneo de electrones. Así, la energía de intercambio–correlación depende

únicamente del valor local de la densidad electrónica:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r},$$

donde $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho]$ es la energía por partícula del gas de electrones homogéneo a densidad ρ . La LDA proporciona resultados razonablemente buenos en metales y sólidos simples, pero tiende a subestimar la brecha de energía y la separación de niveles en óxidos de transición debido a la sobre-delocalización de los electrones (Kaxiras, 2003; Martin, 2004).

2.7.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

La GGA extiende la LDA incorporando la variación espacial de la densidad a través de su gradiente:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

De esta forma, la energía de intercambio–correlación depende tanto del valor local como de la tasa de cambio de la densidad. Una de las formulaciones más empleadas es el funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996), ampliamente utilizado en el estudio de óxidos de titanio, ya que mejora la descripción de enlaces covalentes y corrige parcialmente las sobreestimaciones de cohesión presentes en la LDA. Matemáticamente, el potencial asociado se obtiene mediante la derivada funcional:

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{GGA}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}.$$

2.7.3. Funcionales híbridos

Estos funcionales combinan una fracción α del intercambio exacto de Hartree–Fock con el intercambio y correlación semilocales de la DFT:

$$E_{XC}^{\text{híbrido}} = \alpha E_X^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_X^{\text{DFT}} + E_C^{\text{DFT}}.$$

Entre los más representativos se encuentran B3LYP y HSE06, este último basado en una separación de Coulomb cribada (Heyd et al., 2003, 2006). Los funcionales híbridos suelen predecir brechas de energía y posiciones orbitales más precisas, a costa de un mayor costo computacional. En el caso del SrTiO₃ y sus variantes modificadas, los estudios basados en

HSE06 han mostrado mejoras significativas en la descripción del gap y de los estados $3d$ de los metales de transición (Hou et al., 2021).

Cada una de estas aproximaciones constituye un compromiso entre precisión y costo computacional. En este trabajo, se empleó el funcional GGA–PBE por su balance entre eficiencia numérica y realismo en la descripción estructural y electrónica del SrTiO_3 modificado. No obstante, las limitaciones de las aproximaciones semilocales frente a los efectos de correlación motivan la incorporación de la corrección de Hubbard (DFT+U), abordada en la siguiente sección.

En sistemas con electrones fuertemente correlacionados, como los óxidos que contienen metales de transición (Fe, Co o Ni), las aproximaciones locales convencionales tienden a subestimar la brecha de energía. Para corregir este efecto, se introduce una contribución adicional de tipo Hubbard (U), dando lugar al formalismo DFT+U, que permite describir con mayor precisión los estados localizados de los orbitales $3d$ (Anisimov et al., 1991; Giannozzi et al., 2009). En síntesis, la DFT constituye la base teórica que posibilita la descripción cuantitativa de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del SrTiO_3 modificado con metales de transición. En las siguientes secciones se abordarán las extensiones de este método, como la corrección DFT+U y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT), empleadas en este trabajo para analizar la respuesta óptica de los sistemas estudiados.

2.8. Corrección de Hubbard (DFT+U)

Aunque la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ha demostrado ser una herramienta poderosa para describir la estructura electrónica de sólidos, presenta limitaciones al aplicarse a materiales que contienen electrones fuertemente correlacionados, como los óxidos de metales de transición. En estos sistemas, la interacción Coulombiana entre electrones localizados en orbitales d o f no está adecuadamente representada por los funcionales estándar de tipo LDA o GGA, lo que conlleva una subestimación del ancho de brecha y una descripción inexacta de los estados electrónicos (Anisimov et al., 1991; Kaxiras, 2003; Martin, 2004).

Para superar esta deficiencia, se introduce una corrección adicional conocida como *DFT+U*, propuesta inicialmente por Anisimov y colaboradores (Anisimov et al., 1991). Este enfoque combina el formalismo de la DFT con el modelo de Hubbard, añadiendo un término que penaliza la doble ocupación de los orbitales localizados. De manera general, la

energía total del sistema dentro del esquema DFT+U se puede escribir como:

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + E_U - E_{\text{DC}}, \quad (2.9)$$

donde E_{DFT} es la energía convencional obtenida de la DFT, E_U representa la corrección de Hubbard y E_{DC} es el término de doble conteo (*double counting*) que evita incluir dos veces la misma interacción. El término de corrección E_U se expresa como:

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{I,\sigma} U_I \sum_{m \neq m'} \left(n_{mm'}^{I\sigma} n_{m'm}^{I\sigma} - n_{mm}^{I\sigma} n_{m'm'}^{I\sigma} \right), \quad (2.10)$$

donde U_I es el parámetro de Hubbard efectivo asociado al átomo I , m y m' denotan los orbitales localizados, y $n_{mm'}^{I\sigma}$ son los elementos de la matriz de ocupación de los electrones con espín σ (Liechtenstein et al., 1995). En la práctica, este término incrementa la repulsión de Coulomb entre los electrones de los orbitales parcialmente ocupados, abriendo el gap y corrigiendo la posición relativa de los niveles electrónicos. Un esquema frecuentemente utilizado es la formulación simplificada propuesta por Dudarev et al. (1998), en la cual sólo se considera el parámetro efectivo $U_{\text{eff}} = U - J$, siendo J el intercambio intraatómico. En este caso, la energía de corrección adopta la forma (Dudarev et al., 1998):

$$E_U^{\text{eff}} = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{I,\sigma} \text{Tr} \left[n^{I\sigma} (1 - n^{I\sigma}) \right]. \quad (2.11)$$

El término DFT+U es particularmente importante para describir óxidos de metales de transición, donde los orbitales $3d$ exhiben una fuerte localización y correlación electrónica. En el caso del SrTiO_3 modificado con Fe, Co y Ni, la inclusión de la corrección de Hubbard mejora la descripción de los estados localizados y reproduce con mayor precisión la estructura de bandas, el gap de energía y los niveles intermedios dentro de la brecha prohibida (Hou et al., 2021; Perry, Cooper et al., 2019). De esta manera, el formalismo DFT+U constituye un paso esencial para capturar los efectos de correlación en sistemas parcialmente ocupados y sirve como base para extender el tratamiento hacia métodos dependientes del tiempo, como la TDDFT.

En síntesis, la corrección DFT+U refina la descripción del potencial electrónico efectivo, equilibrando el carácter local y delocalizado de los electrones en materiales complejos.

Su implementación dentro de códigos de primeros principios como Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009) permite analizar de manera realista las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de sistemas basados en perovskitas modificadas con metales de transición.

2.9. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés) constituye una extensión de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), integrando la evolución temporal de la densidad electrónica para investigar los sistemas excitados y sus respuestas dinámicas correspondientes. Esta teoría, formulada formalmente por (Runge y Gross, 1984), postula que la progresión temporal de la densidad electrónica de un sistema se define exclusivamente por el potencial externo dependiente del tiempo, lo que facilita la descripción de las características dinámicas de los sistemas electrónicos (Runge y Gross, 1984). Similarmente a la DFT independiente del tiempo, la TDDFT emplea ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo con el fin de convertir un problema de múltiples cuerpos en un sistema más sencillo de partículas no interactuantes. La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) se ha establecido como un método eficaz para predecir las propiedades electrónicas y ópticas de materiales complejos, como el SrTiO₃ modificado. La TDDFT, en contraste con otros enfoques, posibilita la investigación de la reacción de materiales ante perturbaciones dinámicas, lo que conlleva a un examen minucioso de las transiciones de banda y del comportamiento electrónico (Runge y Gross, 1984). Es fundamental comprender las propiedades ópticas y de absorción de materiales en contextos como sensores y celdas solares (Ma et al., 2018).

2.9.1. Teorema de Runge-Gross

Fundamental para la formulación de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT), establece que:

Teorema 3. *Dado un estado inicial de densidad $\rho(r, t)$ en un tiempo inicial t_0 , existe un potencial único $V(r, t)$ que causa esta densidad. La función $V(r, t)$ produce un cambio en el tiempo de la densidad $\rho(r, t)$ en el sistema de múltiples cuerpos.*

Teorema 4. *El mapeo entre la densidad y el potencial es reversible, lo que implica que la densidad $\rho(\mathbf{r}, t)$ tiene la capacidad de calcular todos los observables que dependen del tiempo en el sistema cuántico (Leal, 2013).*

La ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo puede ser representada de la siguiente manera:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.12)$$

donde:

- $-\frac{1}{2} \nabla^2$ es la energía cinética de los electrones
- $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ es la función de onda temporal del i -ésimo electrón del sistema, que depende de la posición $\mathbf{r}$ y del tiempo t
- $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ es el potencial externo dependiente del tiempo,
- $V_H(\mathbf{r}, t)$ es el potencial de Hartree, que describe la interacción coulombiana entre los electrones,
- $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ es el funcional de intercambio y correlación dependiente del tiempo (Ullrich, 2011).

La densidad electrónica del sistema interactuante se obtiene de los orbitales de Kohn-Sham

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1} \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \varphi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.13)$$

2.10. Espectro de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

El espectro de pérdida de energía de electrones (EELS, por sus siglas en inglés) representa la distribución energética de las excitaciones electrónicas que ocurren en un material cuando los electrones transfieren una cantidad de energía $\hbar\omega$ al sistema. Dicho espectro se expresa a

través de la denominada *función de pérdida* o *loss function*, la cual describe la probabilidad de excitación electrónica en función de la energía y se encuentra directamente relacionada con la respuesta dieléctrica del material.

Matemáticamente, el EELS se define como:

$$L(\mathbf{q}, \omega) = -\text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right], \quad (2.14)$$

donde $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + i\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$ es la función dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia ω y del vector de momento transferido $\mathbf{q}$. La parte imaginaria de su inverso representa la intensidad de las excitaciones producidas por la interacción de los electrones con el campo eléctrico interno del sistema (Marinopoulos et al., 2002; Onida et al., 2002). En el límite óptico, cuando el momento transferido tiende a cero ($\mathbf{q} \rightarrow 0$), la ecuación 2.14 describe las excitaciones inducidas por radiación electromagnética, es decir, los procesos ópticos de absorción y dispersión. Los picos característicos de la función $L(\omega)$ corresponden a energías de transición interbanda y a modos colectivos como los plasmones, que reflejan el comportamiento de la densidad electrónica del material.

Dentro del formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT), el espectro de pérdida de energía se obtiene a partir de la función de respuesta dieléctrica macroscópica $\varepsilon_M(\omega)$, la cual está relacionada con la función de respuesta electrónica $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ mediante:

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - v(\mathbf{q})\chi(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.15)$$

donde $v(\mathbf{q})$ representa el potencial de Coulomb en el espacio recíproco. Este formalismo permite calcular la respuesta electrónica dependiente de la frecuencia y, en consecuencia, reproducir los espectros $L(\omega)$ que describen la interacción entre los electrones excitados y el campo dieléctrico interno del sólido (Giannozzi et al., 2009; Timrov et al., 2013). En materiales con estructura perovskita como el SrTiO_3 , los espectros de pérdida de energía muestran características asociadas a la hibridación entre los orbitales O-2p y Ti-3d, así como a las excitaciones colectivas derivadas de la polarización del retículo. Cuando se incorporan metales de transición (Fe, Co o Ni) en el sitio *B* de la red, aparecen nuevas transiciones electrónicas de baja energía vinculadas a los estados 3d parcialmente ocupados, lo que se traduce en un desplazamiento del borde de absorción hacia la región visible del espectro (Hou et al., 2021; Perry, Cooper et al., 2019).

En conjunto, el análisis del espectro de pérdida de energía de electrones proporciona

información cuantitativa sobre las excitaciones interbanda, los modos plasmónicos y la respuesta óptica global del sistema. Esta representación teórica complementa la descripción de los parámetros ópticos derivados de la función dieléctrica, permitiendo establecer una correspondencia directa entre la estructura electrónica y la absorción espectral en los sistemas SrTiO_3 modificados con metales de transición.

2.11. Función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$

La función dieléctrica es un parámetro fundamental para describir la interacción entre la radiación electromagnética y un material. En este contexto, su conocimiento permite analizar fenómenos ópticos clave como la absorbancia, reflectancia y transmitancia. Matemáticamente, la función dieléctrica compleja se define como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.16)$$

y la función dieléctrica compleja y el índice de refracción complejo se relaciona como:

$$\varepsilon(\omega) = [\tilde{n}(\omega)]^2 \quad (2.17)$$

Parte real: La componente real de la función dieléctrica, $\varepsilon_1(\omega)$, puede calcularse mediante una transformación integral tipo Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.18)$$

donde $\mathcal{P}$ representa la parte principal de Cauchy, lo que garantiza que la integral esté bien definida en los puntos singulares.

Parte imaginaria: Por otro lado, la componente imaginaria $\varepsilon_2(\omega)$ se relaciona con las transiciones electrónicas entre bandas ocupadas y desocupadas, y puede obtenerse a partir de (Gajdoš et al., 2006):

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi^2 m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |\langle u_{c\mathbf{k}} | \mathbf{u} \cdot \nabla | u_{v\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta[\omega_{cv}(\mathbf{k}) - \omega] d^3k \quad (2.19)$$

donde:

$$\omega_{cv}(\mathbf{k}) = \frac{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})}{\hbar} \quad (2.20)$$

Aquí, e es la carga del electrón, $\hbar$ es la constante de Planck reducida, m la masa del electrón, ω la frecuencia angular de la luz incidente, y $u_{v\mathbf{k}}, u_{c\mathbf{k}}$ son las funciones de onda de Bloch para los estados de valencia y conducción, respectivamente. Esta expresión permite identificar las transiciones electrónicas resonantes en la zona de Brillouin.

2.12. Índice de refracción compleja $n(\omega)$

El índice de refracción es una propiedad óptica fundamental que describe cómo se propaga la luz a través de un material. En términos simples, este parámetro indica cuánto se «ralentiza» la velocidad de la luz cuando entra en un medio diferente al vacío. Matemáticamente, se define como la razón entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el material. En materiales con respuesta electromagnética compleja, el índice de refracción también lo es. Por ello, se introduce el concepto de *índice de refracción complejo* $\tilde{n}(\omega)$, el cual está compuesto por una parte real $n(\omega)$ que está asociada a la velocidad de fase de la luz en el material es decir $v_p = \frac{c}{n(\omega)}$ donde c es la velocidad de la luz y una parte imaginaria $k(\omega)$, conocida como coeficiente de extinción:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.21)$$

La parte real $n(\omega)$ describe la velocidad de propagación de la onda electromagnética dentro del material, mientras que la parte imaginaria $k(\omega)$ representa la atenuación de dicha onda, es decir, cuánto se absorbe a medida que avanza en el medio (Fox, 2010). Este índice complejo está relacionado directamente con la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$ mediante las siguientes expresiones, obtenidas al despejar $n(\omega)$ y $k(\omega)$ de la raíz cuadrada compleja:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

donde $\varepsilon_1(\omega)$ y $\varepsilon_2(\omega)$ son, respectivamente, la parte real e imaginaria de la función dieléctrica del material. Estas relaciones permiten calcular de manera directa el índice de refracción a partir de los datos obtenidos de simulaciones de primeros principios. En estudios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT), como los implementados en el ejecutable `turbo_spectrum.x` del paquete Quantum ESPRESSO, estos parámetros se extraen de los archivos generados en los cálculos ópticos, permitiendo construir curvas $n(\omega)$ que describen el comportamiento dispersivo del material en función de la frecuencia (Marques et al., 2006; Ullrich, 2011). Desde el punto de vista físico, un índice de refracción alto indica una fuerte polarización del medio ante campos eléctricos externos, lo cual es típico en materiales dieléctricos como el SrTiO_3 . Además, el análisis del comportamiento espectral de $n(\omega)$ permite identificar regiones de transparencia óptica y regiones de fuerte dispersión, aspectos clave para aplicaciones en fotónica y dispositivos optoelectrónicos.

2.13. Coeficiente de extinción $k(\omega)$

El coeficiente de extinción $k(\omega)$ expresada en la parte imaginaria de la ecuación (2.21) representadas por la ecuación (2.23), es una propiedad óptica fundamental que representa la atenuación de una onda electromagnética cuando atraviesa un medio material. En otras palabras, $k(\omega)$ describe cuánta energía de la luz incidente es absorbida por el material conforme esta se propaga. Esta magnitud se expresa como la parte imaginaria del índice de refracción complejo, y está estrechamente relacionada con la absorción óptica.

$$I(x) = I_0 e^{-4\pi k(\omega)x/\lambda} \quad (2.24)$$

donde I_0 es la intensidad inicial de la onda, λ es la longitud de onda en el vacío y x es la

distancia recorrida en el material. Esta ecuación revela que un valor alto de $k(\omega)$ implica una mayor absorción, característica relevante en materiales semiconductores o absorbentes. En el caso de materiales como el SrTiO_3 , el análisis del coeficiente de extinción permite determinar la eficiencia de absorción en el rango ultravioleta, así como estimar el comportamiento de las transiciones interbanda. Este parámetro resulta clave en aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos y fotocatalíticos, donde el control de la absorción es fundamental (Fox, 2010; Gajdoš et al., 2006).

2.14. Coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$

El coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ es una propiedad óptica fundamental que cuantifica la cantidad de energía de una onda electromagnética que es absorbida por un material al propagarse a través de él. Es decir, indica la eficiencia con la que un material atenúa la luz incidente en función de la energía o frecuencia de la radiación electromagnética. Desde un punto de vista físico, la relación entre la intensidad de la luz transmitida $I(x)$ y la distancia recorrida x dentro del material está dada por la ley de Beer–Lambert:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\omega)x} \quad (2.25)$$

donde I_0 es la intensidad inicial y $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de absorción que depende de la frecuencia angular ω . Cuanto mayor es el valor de $\alpha(\omega)$, menor es la penetración de la luz en el material. Matemáticamente, el coeficiente de absorción se relaciona directamente con el coeficiente de extinción $k(\omega)$ y la frecuencia ω mediante la siguiente expresión:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (2.26)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Esta fórmula permite calcular $\alpha(\omega)$ una vez conocido el comportamiento del índice de refracción complejo del material. Otra forma común de expresar esta relación es en función de la longitud de onda λ :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (2.27)$$

Ambas expresiones reflejan que $\alpha(\omega)$ es proporcional al coeficiente de extinción, y por lo tanto, deriva indirectamente de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$. En simulaciones por primeros principios, este parámetro se obtiene típicamente a partir de los datos calculados mediante `turbo_spectrum.x` en el software Quantum ESPRESSO, que permite evaluar la respuesta óptica lineal del sistema. En materiales como el SrTiO₃, el análisis de $\alpha(\omega)$ es esencial para entender su comportamiento como fotocatalizador o en aplicaciones optoelectrónicas. Un pico en el espectro de absorción indica una transición interbanda significativa, lo cual permite estimar el tipo de transición (directa o indirecta) y su energía umbral. Este enfoque es especialmente útil para evaluar la eficiencia de absorción de luz en el rango ultravioleta o visible (Fox, 2010; Gajdoš et al., 2006).

2.15. Reflectividad $R(\omega)$

La reflectividad espectral $R(\omega)$ es una propiedad óptica fundamental que describe la fracción de luz incidente que es reflejada por la superficie de un material como función de la frecuencia angular ω . Esta magnitud es especialmente relevante en el estudio de materiales semiconductores y dieléctricos, ya que permite evaluar su eficiencia en aplicaciones ópticas, como recubrimientos antirreflectantes, células solares y dispositivos fotónicos (Fox, 2010). Matemáticamente, la reflectividad se calcula a partir del índice de refracción complejo $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$, usando la siguiente expresión:

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2 = \left| \frac{n(\omega) + ik(\omega) - 1}{n(\omega) + ik(\omega) + 1} \right|^2 \quad (2.28)$$

Este cociente de números complejos considera tanto la refracción como la absorción del material, siendo $n(\omega)$ el índice de refracción real y $k(\omega)$ el coeficiente de extinción. En particular, cuando $k(\omega)$ es muy pequeño (materiales transparentes), la reflectividad se aproxima a una función del índice de refracción. Sin embargo, en materiales absorbentes, como muchos óxidos metálicos y semiconductores, el término $k(\omega)$ contribuye significativamente, especialmente en el rango ultravioleta. Desde la perspectiva de primeros principios, la reflectividad puede ser obtenida a partir de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$, mediante la relación entre esta y $\tilde{n}(\omega)$, de donde se extraen $n(\omega)$ y $k(\omega)$. Posteriormente, se utiliza la ecuación (2) para calcular $R(\omega)$, como fue implementado en esta tesis a través de los datos obtenidos por `turbo_spectrum.x` del paquete Quantum ESPRESSO (Gajdoš et al., 2006). El análisis del espectro de reflectividad permite identificar las transiciones electrónicas

más probables, resonancias ópticas y umbrales de absorción en el material. Por ejemplo, en materiales como el SrTiO_3 , se ha reportado que la reflectividad presenta un pico notable en el rango ultravioleta, asociado al inicio de las transiciones interbanda (Dresselhaus, 2022; Fox, 2010).

2.16. Transiciones interbanda

2.16.1. Transición interbanda directa

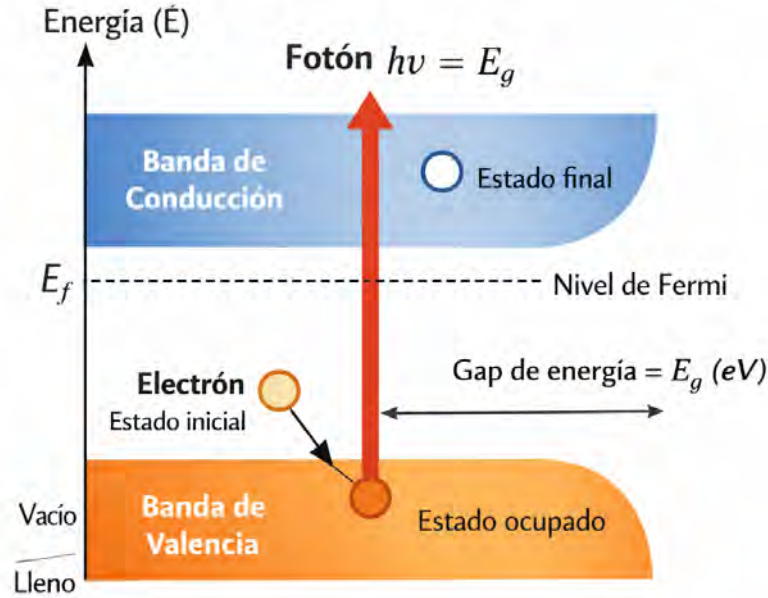
En materiales semiconductores y dieléctricos, las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción desempeñan un papel clave en su comportamiento óptico. En particular, una transición interbanda directa ocurre cuando un electrón puede pasar directamente desde el máximo de la banda de valencia (VBM) al mínimo de la banda de conducción (CBM) sin requerir un cambio en el momento cristalino $\mathbf{k}$ como indica la figura 2.2. Esto significa que ambos extremos del gap de energía están localizados en el mismo punto de la zona de Brillouin, usualmente el punto Γ . Este tipo de transición es altamente probable bajo la interacción con fotones, ya que estos no aportan momento lineal significativo, y por tanto no pueden inducir transiciones indirectas sin la intervención de fonones. La energía mínima necesaria para inducir una transición directa corresponde al llamado gap directo, y es observable típicamente como el inicio de la absorción en espectros ópticos, como el de coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ o en la parte imaginaria de la función dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$ (Fox, 2010; Gajdoš et al., 2006). Desde un punto de vista computacional, las transiciones interbanda directas se identifican al analizar la estructura de bandas electrónicas calculadas mediante métodos de primeros principios. Se cumple que:

$$E_{\text{CBM}}(\mathbf{k}) - E_{\text{VBM}}(\mathbf{k}) = E_g \quad \text{con } \mathbf{k}_{\text{CBM}} = \mathbf{k}_{\text{VBM}}, \quad (2.29)$$

entonces se trata de un gap directo, y el material es capaz de absorber fotones con esa energía de forma muy eficiente, lo cual es deseable en dispositivos fotodetectores, emisores de luz (LEDs) o dispositivos fotovoltaicos para la conversión de energía solar a energía eléctrica.

Figura 2.2

Transición electrónica interbanda directa.



Nota. La figura muestra una transición interbanda directa, en la que un electrón pasa del nivel más alto de la banda de valencia (VBM) al nivel más bajo de la banda de conducción (CBM) en el mismo punto de la zona de Brillouin. Este tipo de transición óptica no requiere un cambio en el vector de onda k .

2.16.2. Transición interbanda indirecta

En una transición interbanda indirecta, el electrón no solo cambia de banda (de la valencia a la conducción), sino que también cambia de vector de onda $\mathbf{k}$. Es decir, el máximo de la banda de valencia (VBM) y el mínimo de la banda de conducción (CBM) no se encuentran en el mismo punto de la zona de Brillouin. Matemáticamente, esto se representa como:

$$E_{\text{CBM}}(\mathbf{k}_c) - E_{\text{VBM}}(\mathbf{k}_v) = E_g \quad \text{con } \mathbf{k}_c \neq \mathbf{k}_v, \quad (2.30)$$

donde E_{CBM} y E_{VBM} corresponden a las energías de los bordes de banda en sus respectivos puntos $\mathbf{k}$. Esta condición implica que, para que ocurra la transición, no solo se requiere la absorción de un fotón, sino también la participación de un fonón que compense la diferencia

de momento cristalino. Este fenómeno puede representarse esquemáticamente en la Figura 2.3, donde se observa que el electrón debe «desplazarse» horizontalmente en el diagrama de bandas, es decir, cambiar su vector de onda $\mathbf{k}$, además de ganar energía verticalmente. Matemáticamente, el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ para una transición indirecta se expresa mediante una relación dependiente tanto del fotón como del fonón:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega \pm \hbar\Omega_{\text{ph}} - E_g)^2 \quad (2.31)$$

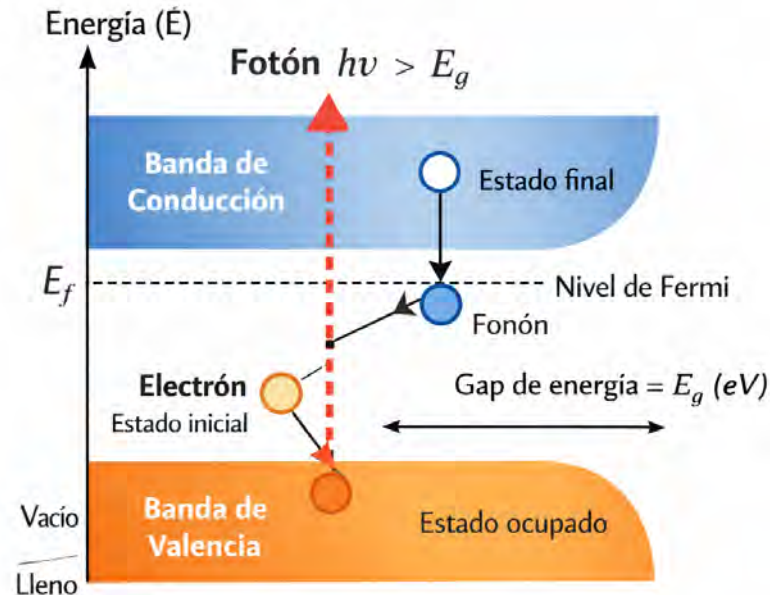
donde:

- $\hbar\omega$ es la energía del fotón incidente,
- $\hbar\Omega_{\text{ph}}$ es la energía del fonón involucrado (positivo para absorción y negativo para emisión),
- E_g es el *gap* de energía indirecto del material.

Este tipo de transición suele presentar un *menor coeficiente de absorción* comparado con las transiciones directas, lo cual afecta significativamente la eficiencia del material en aplicaciones optoelectrónicas como celdas solares o fotocatalizadores. En el caso del SrTiO_3 , diversos estudios han confirmado que posee un *gap* de tipo indirecto, con el VBM localizado en el punto R y el CBM en el punto Γ de la zona de Brillouin, lo que sustenta la necesidad de considerar estas transiciones en el análisis de sus propiedades ópticas (Capizzi y Frova, 1970; Cardona, 1965).

Figura 2.3

Transición electrónica interbanda indirecta.



Nota. La figura muestra una transición interbanda indirecta, en la que un electrón pasa de la banda de valencia (VBM) a la banda de conducción (CBM) con un cambio en el vector de onda k . Este proceso requiere la participación de un fonón para conservar el momento.

2.17. Antecedentes empíricos de la investigación

2.17.1. Antecedentes internacionales

Título : Water splitting over transition metal-doped SrTiO₃ photocatalysts with response to visible light up to 660 nm

Año 2024

Autores Kyohei Kaiya, Yoshiya Ueki, Hiromasa Kawamoto, Kenta Watanabe, Shunya Yoshino, Yuichi Yamaguchi, Akihiko Kudo

Resumen Este estudio presenta el desarrollo de fotocatalizadores basados en SrTiO_3 modificados con metales de transición (Ir, Sb y Al) para la división del agua utilizando luz visible hasta 660 nm. Se empleó una reacción en estado sólido seguida de un tratamiento con SrCl_2 y la carga de un cocatalizador RhCrO_x . Los resultados mostraron una eficiencia cuántica aparente del 0.73 % a 420 nm y una eficiencia de conversión solar a hidrógeno (STH) del 0.33 %. Este fotocatalizador demostró actividad incluso con luz visible ($\lambda > 440$ nm), lo que representa el rango de respuesta más largo reportado hasta la fecha para fotocatalizadores de partícula única

Conclusión la modificación de SrTiO_3 con Ir, Sb y Al, combinado con un tratamiento adecuado y la adición de un cocatalizador, mejora significativamente la actividad fotocatalítica bajo luz visible. Este enfoque ofrece una estrategia prometedora para la producción de hidrógeno solar eficiente, ampliando el espectro de absorción de SrTiO_3 y demostrando su potencial en aplicaciones de energía renovable.

Título Theoretical study on electronic, optical, magnetic and photocatalytic properties of co-doped SrTiO_3 for green energy application

Año 2022

Autores Mohamed Fadlallah, et al.

Resumen Este trabajo teórico analiza la codopación de SrTiO_3 con pares de elementos (La , X) y (Y , M), donde $X = \text{Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo}$ y $M = \text{Al, Cr, Mo}$, con el propósito de mejorar sus propiedades estructurales, electrónicas, ópticas, magnéticas y fotocatalíticas. Utilizando cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) con funcionales híbridos y considerando el espín, los autores comparan los efectos del monodopaje y del codopaje en la reducción del gap de energía, la generación de estados intermedios en la brecha, la mejora de la conductividad electrónica y la respuesta óptica del material. Los resultados

muestran que algunos sistemas codopados no superan el rendimiento de los monodopados en términos de reducción del gap, aunque destacan excepciones como el sistema (La, Ni). En general, se identifican los dopajes con Fe, Co y Ni como los más prometedores para optimizar las propiedades ópticas y fotocatalíticas del SrTiO₃.

Conclusión El estudio revela que no todos los esquemas de codopaje son igualmente eficaces para mejorar las propiedades del SrTiO₃. En varios casos, los monodopajes con metales de transición como Fe, Co o Ni producen una reducción del gap más pronunciada y una mejor respuesta óptica que ciertos sistemas codopados. No obstante, el codopaje (La, Ni) demostró un desempeño sobresaliente entre las configuraciones evaluadas. Estos resultados respaldan la elección de los dopantes Fe, Co y Ni como modificadores óptimos para extender la absorción hacia la región visible y potenciar la actividad fotocatalítica del SrTiO₃.

Título Nature of the metallic and in-gap states in Ni-doped SrTiO₃

Año 2024

Autores Fatima Alarab; Karol Hricovini; Berengar Leikert; Christine Richter; Thorsten Schmitt; Michael Sing; Ralph Claessen; Ján Minár; Vladimir N. Strocov

Resumen Este estudio experimental en películas delgadas epitaxiales de SrTiO₃ dopadas con Ni emplea fotoemisión angularmente resuelta en resonancia (resonant ARPES) en los bordes L_{2,3} de Ti y Ni para desentrañar la naturaleza de los estados electrónicos desde la banda de valencia hasta los *in-gap states*. Los autores encuentran que el dopaje con Ni desplaza la banda de valencia hacia el nivel de Fermi (*tendencia a p-doping*) y reduce el gap óptico, al tiempo que introduce estados impurificados de carácter Ni 3*d* cerca del máximo de la banda de valencia y reconfigura el sistema electrónico móvil (MES) de Ti *t*_{2*g*} hacia un carácter esencialmente bidimensional. En conjunto, la hibridación O 2*p*–Ni 3*d* y la aparición de estados en la brecha explican la extensión de la absorción hacia menores energías en SrTiO₃:Ni, coherente con la activación óptica en el visible.

Conclusión La dopación con Ni modifica sustancialmente la estructura electrónica de SrTiO₃ al reducir la brecha e introducir estados en la brecha de origen Ni 3*d*, lo que sustenta

el corrimiento del umbral de absorción hacia el visible. Estos hallazgos experimentales respaldan el uso de Ni como modificador eficaz para mejorar la respuesta óptica de SrTiO_3 y son directamente pertinentes al enfoque de esta tesis sobre SrTiO_3 modificado con metales de transición.

Título Synthesis and photoelectrochemical performance of Co-doped SrTiO_3 nanostructures as a photoanode

Año 2023

Autores Arti Mishra, Hemalatha Parangusan, Jolly Bhadra, Farid Touati, Zubair Ahmed, Noora Al-Thani (et al.) :contentReference[oaicite:0]index=0

Resumen Este trabajo experimental presenta la síntesis hidrotérmica de nanocompuestos de SrTiO_3 con diferentes concentraciones de Co (1 %, 3 %, 5 %) y su uso como fotoánodos en la división fotoelectroquímica del agua. Se caracteriza la morfología (SEM / TEM), estructura (XRD), composición química (XPS) y propiedades eléctricas (impedancia electroquímica). Se halló que la dopación con Co reduce el tamaño de partícula (de 41 nm en el SrTiO_3 puro a 23 nm en el 3 % Co), mejora la transferencia de carga y reduce la recombinación de portadores, con la mejor performance registrada a 3 % Co. A 0.2 V aplicado, dicho fotoánodo mostró densidad de corriente fotoeléctrica de 3.45 mA/cm^2 . El estudio sugiere que la dopación con Co extiende la absorción visible y mejora la eficiencia fotoelectroquímica del sistema.

Conclusión La incorporación de Co en la estructura de SrTiO_3 mediante dopaje hidrotérmico promueve una mejora significativa en la actividad fotoeléctrica, reduciendo la recombinación de portadores y mejorando la transferencia de carga, particularmente en la composición al 3 % Co. Además, el cambio de morfología y la reducción del tamaño de partícula contribuyen a mayor superficie activa y mejor respuesta óptica. Este estudio respalda tu enfoque de usar metales de transición (Co, Fe, Ni) para impulsar la absorción visible y el rendimiento en aplicaciones basadas en división de agua o fotocátalisis utilizando SrTiO_3 modificado.

2.17.2. Antecedentes Nacionales

Título Síntesis y determinación de propiedades estructurales y ópticas de ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Año 2023

Autores Nilton Reymundo Córdova Mamani (UNJBG, Tacna)

Resumen Tesis experimental peruana que sintetiza BiFeO_3 por el método sol–gel y caracteriza sus propiedades microestructurales y ópticas mediante DRX (incluido refinamiento Rietveld), SEM y espectroscopía UV–Vis/reflectancia difusa. A partir de la función de Kubelka–Munk y el gráfico de Tauc, se determina una banda prohibida $E_g \approx 2.1$ eV y se confirma absorción en la región visible hasta ~ 500 nm, lo que posiciona a esta perovskita óxida como candidata para *optoelectrónica*, *fotocatálisis* y *energía solar*. (UNJBG, Escuela Profesional de Física Aplicada).

Conclusión El trabajo demuestra, con datos experimentales, que una perovskita óxida de referencia (BiFeO_3) puede presentar respuesta óptica en el visible y un E_g reducido respecto a óxidos anchos, validando el enfoque de ingeniería de banda en perovskitas para aplicaciones solares. Estos hallazgos nacionales respaldan el marco de tu tesis (SrTiO_3 modificado) al mostrar que la modificación de la estructura electrónica en perovskitas permite extender la absorción hacia el visible y habilitar *aplicaciones fotocatalíticas/optoelectrónicas*.

Capítulo 3

METODOLOGÍA

3.1. Ámbito de estudio: localización política y geográfica

El desarrollo de esta investigación es de carácter computacional desarrolladas en el laboratorio de la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba (UNIQ) perteneciente a un proyecto de investigación situado en la región Cusco, Perú, por lo que los cálculos y simulaciones no depende de una localización física del material estudiado.

3.2. Tipo de investigación

El presente trabajo corresponde a una investigación de tipo **básica** y **teórica**, orientada a la generación y profundización del conocimiento científico sobre los mecanismos físicos que determinan las propiedades electrónicas y ópticas del titanato de estroncio (SrTiO_3) modificado con metales de transición. Este tipo de estudio busca comprender los fenómenos cuánticos subyacentes sin perseguir de manera directa una aplicación tecnológica inmediata, contribuyendo así al avance del conocimiento en el campo de la Física del Estado Sólido y la Ciencia de Materiales (Bunge, 1989).

3.3. Nivel de investigación

El nivel de la investigación es **explicativo–correlacional**, ya que se pretende no solo identificar y describir las variaciones estructurales, electrónicas y ópticas del SrTiO_3 al incorporar iones de transición (Fe, Co, Ni), sino también establecer relaciones entre dichas modificaciones y los principios físicos que las originan. Este enfoque busca explicar, mediante las leyes de la mecánica cuántica y la teoría de los sólidos, cómo los estados electrónicos de los metales de transición influyen en la densidad de estados y en la respuesta óptica del material, otorgándole un carácter explicativo sustentado en modelos teóricos y simulaciones computacionales (Hernández Sampieri et al., 2014).

3.4. Unidad de análisis

La unidad de análisis corresponde al óxido perovskita cúbico SrTiO_3 , material reconocido por su estabilidad estructural, alta permitividad dieléctrica y transparencia óptica en el rango ultravioleta. De acuerdo con la literatura científica (Al-Ani et al., 2020; Hou et al., 2021; Perry, Cooper et al., 2019), el SrTiO_3 cristaliza en una estructura tipo perovskita con grupo espacial $Pm\bar{3}m$, en la que los iones Sr^{2+} ocupan las posiciones de los vértices, Ti^{4+} se ubica en el centro de la celda unitaria y los aniones O^{2-} en los centros de las caras, formando octaedros TiO_6 . En esta notación cristalográfica, la barra sobre el 3 ($\bar{3}$) indica una operación de rotoinversión de orden tres (equivalente a una inversión asociada a la simetría trigonal), mientras que el símbolo completo $Pm\bar{3}m$ identifica una fase cúbica altamente simétrica característica de la perovskita ideal. En este estudio se consideró tanto el sistema puro de SrTiO_3 como las estructuras modificadas con metales de transición mediante sustitución parcial del catión Ti^{4+} por iones Fe^{3+} , Co^{2+} y Ni^{2+} . Esta modificación permite analizar el efecto de los estados electrónicos $3d$ introducidos por los metales de transición sobre la estructura de bandas, la densidad de estados y las propiedades ópticas del material. Las simulaciones se realizaron utilizando una celda unitaria cúbica y su expansión a superceldas $2 \times 2 \times 2$, que permiten representar configuraciones periódicas equivalentes a una concentración aproximada del 12.5 % de sustitución en el sitio B de la red perovskita. En todos los casos, las estructuras fueron optimizadas mediante cálculos de primeros principios bajo el formalismo DFT+U, preservando la simetría cristalina global y el carácter no metálico del SrTiO_3 en su fase fundamental.

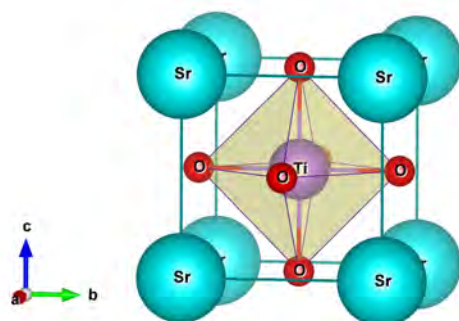
De esta manera, la unidad de análisis comprende las configuraciones estructurales y

electrónicas del SrTiO_3 en su estado puro y modificado con metales de transición (Fe, Co, Ni), las cuales constituyen la base para el estudio comparativo de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas desarrollado en esta investigación.

La unidad de análisis en este trabajo está constituida por celdas unitarias que representan al titanato de estroncio en estado puro y modificado, como se muestra en las Figuras 3.1 y 3.2, respectivamente.

Figura 3.1

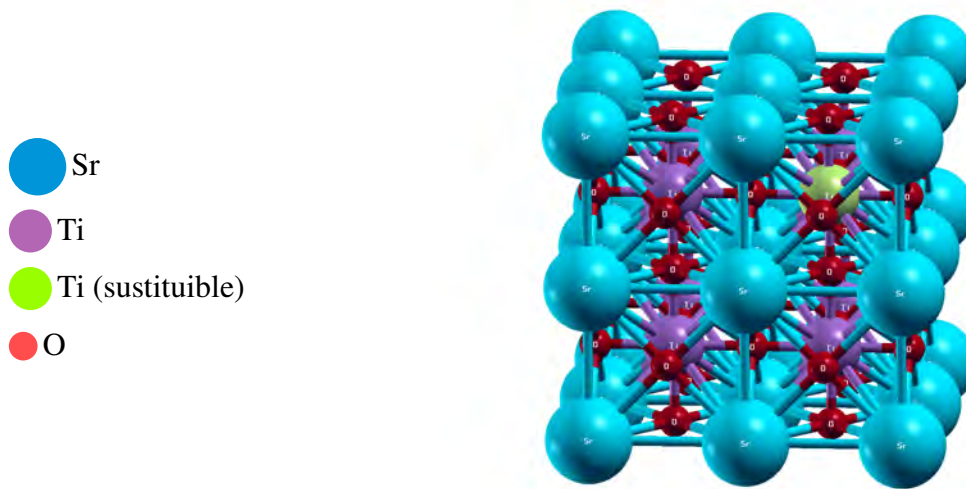
Celda unitaria cúbica de SrTiO_3 (estructura tipo perovskita, $Pm\bar{3}m$) utilizada como configuración inicial.



Nota. Representación de la estructura cristalina de SrTiO_3 : Sr (celeste) en los vértices, Ti (azul) en el centro y O (rojo) en los centros de cara, conformando octaedros TiO_6 . Esta celda se emplea como punto de partida para la construcción de la supercelda $2 \times 2 \times 2$ y para el estudio de la sustitución de Ti por metales de transición (Fe, Co y Ni).

Figura 3.2

Supercelda $2 \times 2 \times 2$ de SrTiO_3 en su fase cúbica tipo perovskita (ABO_3). Los átomos de estroncio (celeste) ocupan las esquinas, el titanio (violeta) se ubica en los centros octaédricos y los oxígenos (rojo) se sitúan en las posiciones de cara, conformando una red extendida de octaedros TiO_6 .



Nota. La supercelda $2 \times 2 \times 2$ de SrTiO_3 se generó a partir de la celda unitaria primitiva para permitir la sustitución de un átomo de Ti (indicado en verde claro) por un metal de transición (Fe, Co o Ni). Esta configuración representa una concentración del 12.5 % en el lugar del titanio.

3.5. Método computacional

3.5.1. Cálculo estructural y electrónico

La presente investigación se desarrolló mediante simulaciones computacionales de primeros principios, con el propósito de analizar el efecto de la modificación con metales de transición (Fe, Co y Ni) sobre las propiedades ópticas y electrónicas del titanato de estroncio (SrTiO_3). Este enfoque teórico–computacional permite comprender los mecanismos cuánticos que gobiernan la absorción y la respuesta dieléctrica del material, partiendo de su estructura atómica y de los fundamentos de la mecánica cuántica.

El estudio se desarrolló empleando la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT), formulada por Hohenberg y Kohn (1964) y reformulada por Kohn y Sham (1965), la cual permite describir el estado fundamental de un sistema de muchos electrones a partir de su densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$. Este enfoque reemplaza el problema de N electrones por un sistema de partículas no interactuantes que produce la misma densidad, simplificando así el cálculo de la energía total del sistema. Para abordar la descripción de los estados electrónicos se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en su parametrización Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996), que mejora la descripción de las interacciones electrónicas con respecto a la aproximación local (LDA). Los cálculos fueron realizados mediante el paquete computacional QUANTUM ESPRESSO, que implementa la metodología DFT dentro del formalismo de ondas planas y pseudopotenciales (Giannozzi et al., 2017). Dado que los orbitales $3d$ de los metales de transición presentan una fuerte correlación electrónica, se utilizó el esquema DFT+U siguiendo el formalismo de Dudarev *et al.* (1998). Este método introduce una corrección de tipo Hubbard al funcional de energía total, con el fin de mejorar la localización de los electrones d y evitar la subestimación del gap de energía característica del DFT convencional. El parámetro efectivo $U_{\text{eff}} = U - J$ se aplica sobre los orbitales $3d$ de los átomos que muestran correlación fuerte, permitiendo describir de manera más precisa los estados parcialmente ocupados y su contribución a las propiedades ópticas. Para el caso del SrTiO₃ puro, el parámetro de Hubbard se fijó en $U_{\text{Ti-3d}} = 8.27$ eV, valor tomado directamente del estudio de Adewale y Chik (2019), donde se demostró que dicho valor reproduce correctamente la brecha de energía experimental de 3.2 eV utilizando el mismo esquema DFT+U (GGA–PBE) en QUANTUM ESPRESSO. Este valor ha sido adoptado como referencia en múltiples investigaciones posteriores de perovskitas basadas en titanatos. En el caso de los sistemas modificados SrTi_{1-x}M_xO₃ (M = Fe, Co, Ni), se aplicó la misma metodología DFT+U (GGA–PBE) para mantener la coherencia comparativa entre los cálculos. La corrección de Hubbard se incorporó sobre los orbitales $3d$ de los metales de transición sustituyentes, con los siguientes valores: $U_{\text{Fe-3d}} = 4.5$ eV, $U_{\text{Co-3d}} = 3.5$ eV y $U_{\text{Ni-3d}} = 6.0$ eV. Estos valores se encuentran dentro de los rangos comúnmente reportados en la literatura para óxidos basados en perovskitas modificadas con metales de transición, donde estudios previos que emplean DFT+U (GGA–PBE o PBEsol) reportan intervalos típicos de 4.0–5.3 eV para Fe (Kubacki, Nowak et al., 2018; Perry, Zhu et al., 2019; Shafique et al., 2021), 3.0–4.5 eV para Co y 5.5–6.5 eV para Ni (Aykol et al., 2014; Capdevila-Cortada, 2016; Wang et al., 2006). Dichos valores han demostrado describir de forma adecuada la correlación electrónica en sistemas $3d$ con simetría octaédrica, reproduciendo con precisión la posición de los estados intermedios dentro de la brecha y las transiciones ópticas asociadas. El uso combinado del esquema DFT+U y la aproximación GGA–PBE proporciona una descripción equilibrada entre la precisión estructural y la exactitud electrónica, siendo apropiada para

el análisis de propiedades ópticas y electrónicas en óxidos complejos. Adicionalmente, Asimismo, se verificó que pequeñas variaciones de ± 0.5 eV en el valor de U no alteran de forma significativa las tendencias cualitativas observadas en la densidad de estados, la estructura de bandas ni en las funciones dieléctricas calculadas, en concordancia con lo reportado por Perry, Zhu et al. (2019), Shafique et al. (2021) y Wang et al. (2006).

El sistema base corresponde a la fase cúbica tipo perovskita del SrTiO_3 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$), modelada mediante una supercelda $2 \times 2 \times 2$ compuesta por 40 átomos. Los cálculos se realizaron utilizando pseudopotenciales del tipo *ultrasoft* (USPP) generados bajo el esquema PBE de la biblioteca *PSLibrary*, correspondientes a los elementos estroncio, titanio, oxígeno y, en los casos modificados, al metal de transición sustituyente. En particular, se emplearon los pseudopotenciales `Sr.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.3.UPF`, `Ti.pbe-spn-rrkjus_psl.0.3.1.UPF` y `O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF`. Para los sistemas modificados, un átomo de Ti fue reemplazado por Fe, Co o Ni, lo que equivale a una concentración molar de aproximadamente 12.5 % ($x = 0.125$), obtenida mediante $x = \frac{n_M}{n_{\text{Ti}} + n_M}$, $n_M = 1$ (Fe), $n_{\text{Ti}} = 8 - 1 = 7$, en la composición $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$). Esta sustitución genera perturbaciones locales en la densidad de carga y cambios en la hibridación $\text{O}-2p/\text{M}-3d$, lo cual afecta directamente las propiedades electrónicas y ópticas. En el cálculo de relajación estructural (`vc-relax`), se estableció una energía de corte de 50 Ry para las funciones de onda (`ecutwfc`) y de 738 Ry para la densidad de carga (`ecutrho`). Se utilizó el método de ensanchamiento gaussiano (`smearing = 'gaussian'`) con un valor de `degauss = 0.02` Ry y una malla de puntos de Brillouin del tipo Monkhorst–Pack de $4 \times 4 \times 4$. La convergencia electrónica se alcanzó cuando la diferencia de energía total fue menor que 10^{-6} Ry, aplicando el método de relajación Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) tanto para los iones como para la celda (Broyden, 1970; Fletcher, 1970). El parámetro de red inicial fue $a = 15.1062$ a.u., correspondiente a la estructura cúbica simple ($ibrav = 1$).

Posteriormente, se realizaron los cálculos auto-consistentes (`scf`) y no auto-consistentes (`nscf`) sobre las estructuras optimizadas, manteniendo los mismos valores de corte y los parámetros estructurales convergidos. En estas etapas se consideró una malla k más densa de $8 \times 8 \times 8$ para mejorar la precisión de la densidad electrónica y de las funciones de onda necesarias para el análisis de bandas y densidad de estados. El número total de bandas incluidas fue `nbnd = 440`, y se mantuvo el esquema de ensanchamiento gaussiano con `degauss = 0.01` Ry. El criterio de convergencia electrónica se fijó en `conv_thr = 1.0d-8`, y se utilizó un parámetro de mezcla `mixing_beta = 0.7`.

El flujo de trabajo computacional seguido en esta tesis se estructura en dos etapas principales. (i) Optimización estructural: se realiza primero un `vc-relax` para ajustar

simultáneamente posiciones atómicas y parámetros de celda; cuando es necesario, se complementa con un relax (afinamiento iónico) manteniendo fija la celda. (ii) Propiedades electrónicas y ópticas: sobre la estructura optimizada se ejecuta un cálculo `scf` (densidad fundamental) y luego un `nscf` en malla k más densa para muestrear con precisión el espacio recíproco. A partir de estos resultados se obtienen: `bands` (estructura electrónica a lo largo de trayectorias de alta simetría), `dos/projwfc` (DOS y LDOS), y `pp/rho` (densidades de carga y mapas electrónicos). Para el estudio de las propiedades ópticas se empleó el formalismo TDDFPT, implementado en el módulo `tddftp` para el cálculo de la respuesta dieléctrica, y su correspondiente posprocesamiento mediante `tddftp_pp`. A partir de estos resultados se obtuvieron las magnitudes ópticas macroscópicas, tales como la función dieléctrica compleja, el índice de refracción, el coeficiente de extinción, la reflectividad y el coeficiente de absorción.

3.5.2. Cálculo de propiedades ópticas

Las propiedades ópticas se calcularon mediante la ecuación de respuesta lineal en el marco de la TDDFPT, a través del módulo `turbo_eels.x`. Para este cálculo se mantuvieron las condiciones de los estados base, utilizando el mismo prefijo y directorio de salida que en los cálculos previos. Se estableció un vector de momento transferido $q = (0.00, 0.00, 0.05)$ y un número máximo de iteraciones `itermax` = 500. Estos valores garantizan la convergencia del cálculo en el límite de largo alcance $q \rightarrow 0$, correspondiente a la respuesta óptica macroscópica. Los resultados se emplearon para obtener la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, a partir de la cual se determinaron los principales parámetros ópticos del material.

El índice de refracción $n(\omega)$ y el coeficiente de extinción $k(\omega)$ se calcularon mediante las relaciones:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon| + \varepsilon_1}{2}}, \quad k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon| - \varepsilon_1}{2}},$$

y, a partir de ellos, se obtuvieron la reflectividad y el coeficiente de absorción mediante:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad \alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c}.$$

El rango energético analizado fue de 0 a 10 eV, con especial atención a la región visible (1.6–3.1 eV), en la cual se evaluó la relación entre la modificación electrónica inducida por los metales de transición y la absorción óptica efectiva del material.

3.5.3. Procedimiento computacional

El estudio se desarrolló siguiendo una secuencia sistemática de cálculos de primeros principios, implementada en el paquete *Quantum ESPRESSO*. Cada etapa fue diseñada para obtener información complementaria sobre la estructura, la densidad electrónica y las propiedades ópticas del sistema. El flujo de trabajo completo comprendió los siguientes pasos:

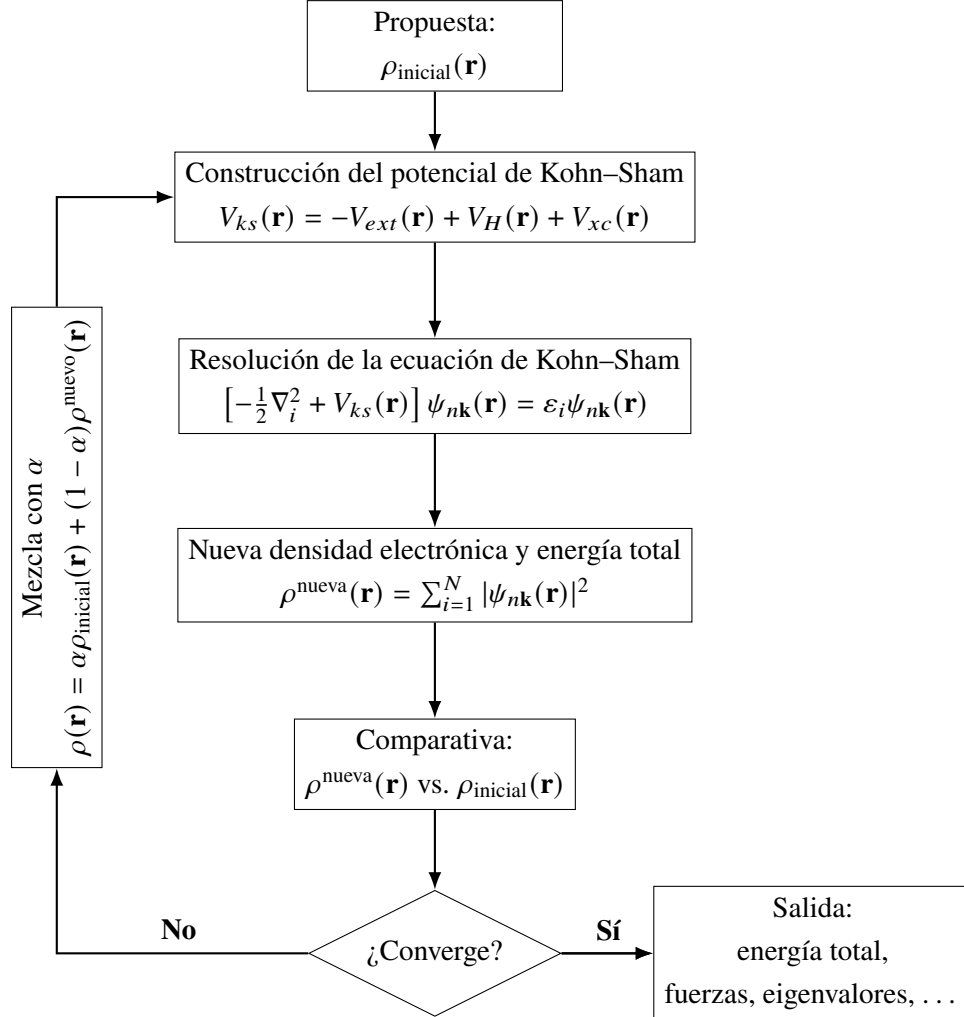
1. **Optimización estructural (vc-relax):** Se determinó la configuración geométrica de mínima energía mediante la relajación simultánea de los parámetros de celda y posiciones atómicas, utilizando el algoritmo BFGS. Esta etapa garantizó la estabilidad estructural antes del análisis electrónico.
2. **Relajación iónica fina (relax):** Una vez obtenida la estructura optimizada, se realizó un refinamiento adicional de las posiciones atómicas para reducir al mínimo las fuerzas residuales.
3. **Cálculo auto-consistente (scf):** A partir de la estructura relajada, se resolvió la ecuación de Kohn–Sham hasta alcanzar la convergencia en la densidad electrónica y en la energía total, determinando así el potencial efectivo del sistema como se puede observar en la figura 3.3 el diagrama de flujo del cálculo de autoconsistente
4. **Cálculo no auto-consistente (nscf):** Se empleó una malla más densa de puntos k para obtener la distribución precisa de los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi, utilizada posteriormente en el análisis de bandas y densidad de estados.
5. **Propiedades electrónicas (bands, dos.x, projwfc.x):** A partir de los resultados NSCF se calcularon la estructura de bandas y las densidades total y proyectada de estados (DOS/PDOS/LDOS), con el fin de identificar el ancho del gap y las contribuciones orbitales dominantes.
6. **Cálculo de densidad de carga (pp.x, rho.x):** Se generaron mapas tridimensionales de la distribución electrónica, útiles para visualizar la redistribución de carga inducida por la sustitución de los metales de transición.

7. **Propiedades ópticas (tddft, tddft_pp):** Finalmente, se aplicó el formalismo TDDFPT para calcular la respuesta dieléctrica dependiente de la frecuencia y derivar las propiedades ópticas macroscópicas: función dieléctrica compleja, índice de refracción, coeficiente de extinción, reflectividad y absorción.

El procedimiento auto-consistente constituye el núcleo de los cálculos de primeros principios, ya que permite determinar la densidad electrónica de equilibrio a partir de las ecuaciones de Kohn–Sham. En esta etapa, el programa `pw.x` de *Quantum ESPRESSO* resuelve iterativamente dichas ecuaciones hasta lograr la coincidencia entre la densidad de entrada y la de salida, alcanzando así la autoconsistencia del potencial efectivo total. En cada ciclo se actualiza la densidad electrónica considerando las contribuciones del potencial de Hartree y del funcional de intercambio–correlación. La Figura 3.3 muestra de forma esquemática el flujo de cálculo seguido durante el proceso SCF, el cual se constituye como la base para las etapas posteriores de los cálculos NSCF, bandas, DOS y propiedades ópticas.

Figura 3.3

Diagrama de flujo del cálculo autoconsistente (scf) en las ecuaciones de Kohn–Sham con el potencial de Hartree.



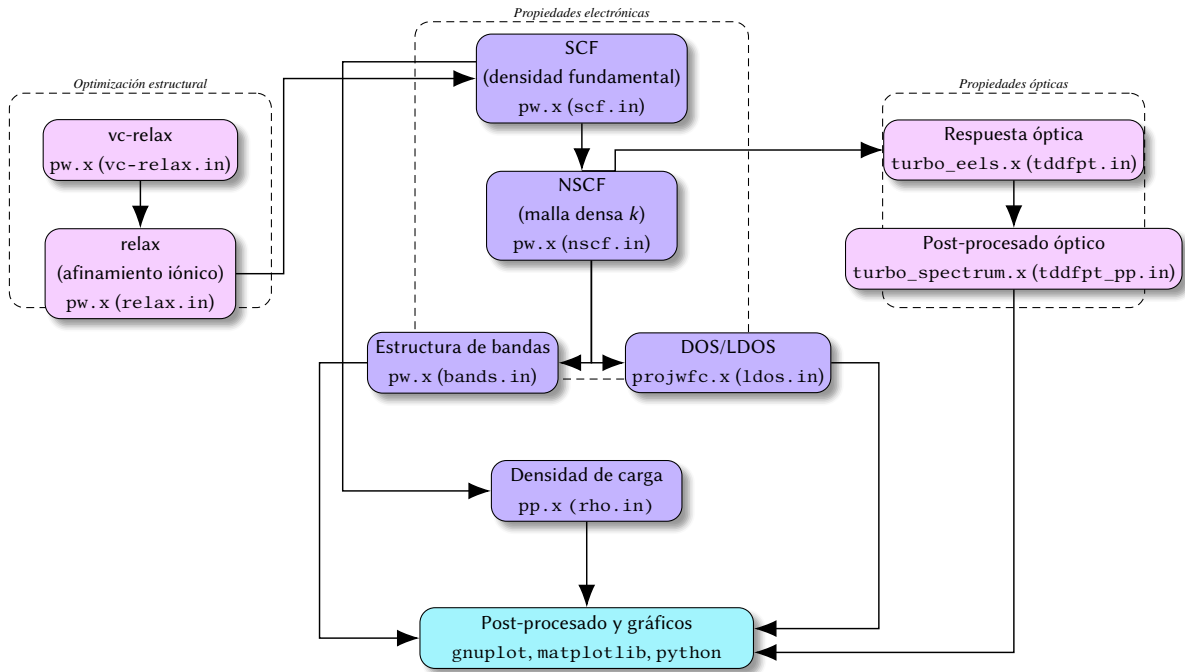
Nota. El diagrama de flujo ilustra el procedimiento autoconsistente (scf) de las ecuaciones de Kohn–Sham en el potencial de Hartree, incluyendo el ciclo de mezcla de densidades y la condición de convergencia.

Mientras tanto el proceso auto-consistente descrito anteriormente representa el mecanismo interno mediante el cual se obtiene la densidad electrónica estable del sistema. A partir de esta etapa fundamental se articulan los demás cálculos necesarios para caracterizar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del material. En particular, los resultados del cálculo SCF sirven como punto de partida para las fases posteriores del flujo de trabajo computacional: el cálculo no auto-consistente (NSCF), la obtención de las estructuras de

bandas, la densidad de estados y la respuesta óptica mediante TDDFPT. La Figura 3.4 resume de manera general las etapas metodológicas implementadas en esta investigación, mostrando la secuencia lógica de ejecución de los módulos del paquete *Quantum ESPRESSO*.

Figura 3.4

Esquema metodológico de los cálculos ab initio realizados con Quantum ESPRESSO. El flujo incluye optimización estructural, cálculos SCF/NSCF, bandas, DOS/LDOS, densidad de carga y propiedades ópticas (TDDFPT).



Nota. El diagrama resume el procedimiento computacional seguido. Cada bloque corresponde a un módulo de *Quantum ESPRESSO* (pw.x, projwfc.x, pp.x, turbo_eels, turbo_spectrum) organizados en tres etapas: optimización estructural, propiedades electrónicas y propiedades ópticas.

3.5.4. Análisis y posprocesamiento de resultados

Los resultados obtenidos en las etapas SCF, NSCF, DOS y bandas fueron procesados mediante *scripts* desarrollados en Python, lo que permitió automatizar el análisis y la representación gráfica de los datos. Se comprobó la convergencia de la energía total posterior a la optimización estructural y se evaluaron propiedades electrónicas relevantes, como el ancho de la banda prohibida en la estructura electrónica, la distribución de los niveles de energía y la contribución orbital en las cercanías del nivel de Fermi. Estas magnitudes se visualizaron de

forma comparativa a través de gráficos generados con las bibliotecas `Matplotlib` y `NumPy`. Además, se utilizaron visores cristalográficos como *VESTA* y *XCrySDen* para examinar la evolución geométrica y las distorsiones locales presentes durante las etapas de relajación.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos mediante simulaciones de primeros principios empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), así como sus extensiones TDDFT, aplicadas al SrTiO_3 , tanto en su forma pura como modificado con metales de transición como hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). Este estudio busca comprender de qué manera estas modificaciones impactan en sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, con el objetivo de explorar su potencial en posibles aplicaciones tecnológicas, especialmente en el campo de la optoelectrónica y fotocatalisis. A lo largo de este capítulo se establece una comparación sistemática entre las configuraciones modificadas y el sistema base, evaluando parámetros estructurales, la estructura de bandas, la densidad de estados (DOS y LDOS), la función dieléctrica compleja, el índice de refracción y la absorción espectral. Este análisis no solo permite validar las hipótesis planteadas, sino también identificar patrones y tendencias que resultan clave para futuros diseños racionales de materiales funcionales basados en SrTiO_3 .

4.1. Análisis de propiedades estructurales

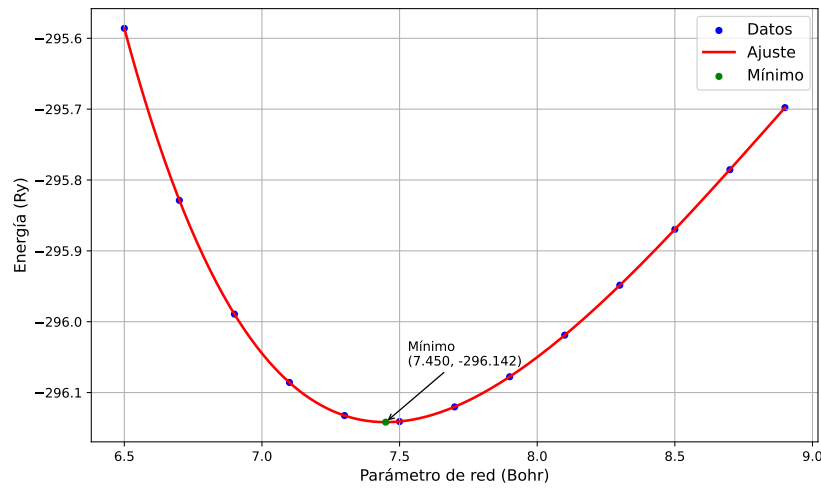
Para determinar el parámetro de red de la fase cúbica del SrTiO_3 , se partió de la estructura ideal de tipo perovskita con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (número 221). Se realizó un barrido sistemático del parámetro de red, variando entre 6.5 y 9.0 Bohr, y se calcularon las energías totales correspondientes a cada configuración. Los resultados obtenidos fueron ajustados mediante la ecuación de estado de Murnaghan, la cual relaciona la energía total con el

volumen de la celda unitaria.

La Figura 4.1 muestra el ajuste obtenido junto con los puntos calculados directamente. El mínimo de energía se localiza en $a = 7.450$ Bohr (equivalente a $3.942 \text{ \AA}$), con una energía total de -296.142 Ry . Esta curva corresponde a la energía total del cristal en función de a (ecuación de estado) y no a un potencial interatómico clásico. Este valor corresponde al estado fundamental del sistema bajo condiciones de presión nula, y será considerado como referencia para los posteriores cálculos estructurales y electrónicos.

Figura 4.1

Energía total (E_{tot} , en Ry) en función del parámetro de red (a , en Bohr) para SrTiO_3 cúbico, junto con el ajuste mediante la ecuación de estado de Murnaghan.



Nota. Los puntos corresponden a energías totales obtenidas por DFT para distintos valores de a , mientras que la curva representa el ajuste de Murnaghan. El mínimo del ajuste define el parámetro de red de equilibrio ($a_0 = 7.45$ Bohr, equivalente a $3.94 \text{ \AA}$) con $E_{\text{tot}} = -296.142 \text{ Ry}$. Este valor de a_0 corresponde a la celda unitaria cúbica y se usa como referencia para la construcción y relajación posterior de la supercelda $2 \times 2 \times 2$.

Con el fin de sustentar analíticamente la Fig. 4.1, se empleó la ecuación de estado de Murnaghan en su forma para energía total:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right], \quad (4.1)$$

donde E_0 es la energía mínima, V_0 el volumen de equilibrio, B_0 el módulo de compresibilidad

a presión nula y B'_0 su derivada respecto a la presión.

Para la fase cúbica del SrTiO_3 , el volumen de la celda unitaria se relaciona con el parámetro de red como

$$V(a) = a^3. \quad (4.2)$$

Al sustituir la Ec. 4.2 en la Ec. 4.1, se obtiene una función $E(a)$ que permite ajustar directamente los puntos DFT de la Fig. 4.1. La condición de equilibrio se impone mediante

$$\left. \frac{dE}{dV} \right|_{V=V_0} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \left. \frac{dE}{da} \right|_{a=a_0} = 0, \quad (4.3)$$

lo que identifica el mínimo de energía y, por tanto, el parámetro de red de equilibrio a_0 .

En este trabajo, el ajuste arroja $a_0 = 7.450$ Bohr ($3.942 \text{ \AA}$) y $E_0 = -296.142$ Ry, valores que corresponden al estado fundamental del SrTiO_3 cúbico bajo presión externa nula. De esta manera, la Fig. 4.1 no solo muestra un resultado numérico, sino también la base analítica empleada para extraer los parámetros estructurales de equilibrio.

El valor obtenido anteriormente para el parámetro de red es consistente con lo reportado con un valor teórico de $3.963 \text{ \AA}$, empleando DFT + U con GGA-PBE (M. Kar, 2021), que difiere del valor calculado en 0.52% . Asimismo, es coherente con el valor experimental reportado a temperatura ambiente es de $3.898 \text{ \AA}$ (Capizzi y Frova, 1970), que difiere en 1.12% del valor calculado. Para confirmar que el parámetro de red calculado corresponde al estado fundamental se realizaron simulaciones de tipo `vc-relax` y `relax` en Quantum ESPRESSO, empleando el algoritmo BFGS. Este procedimiento permite encontrar el mínimo de energía total del sistema ajustando simultáneamente el volumen de celda y la posición de los átomos (Martin, 2020). La optimización estructural representa un paso fundamental, que garantiza que el sistema en estudio se encuentre en el estado fundamental, para luego determinar las propiedades electrónicas y ópticas del material.

Tabla 4.1*Parámetros de celda y volumen del SrTiO₃ puro y modificado con Fe, Co y Ni.*

Sistema	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)
SrTiO ₃	7.994	7.994	7.994	90°	90°	90°	499.224
SrTi _{0.875} Fe _{0.125} O ₃	7.845	7.845	7.845	89.997°	89.997°	89.997°	482.842
SrTi _{0.875} Co _{0.125} O ₃	7.894	7.894	7.894	89.990°	89.989°	89.991°	491.882
SrTi _{0.875} Ni _{0.125} O ₃	7.845	7.845	7.847	89.996°	89.995°	89.993°	482.926

Nota. Los valores se obtuvieron mediante cálculos DFT+ U en esta tesis y se contrastaron con reportes teóricos y experimentales disponibles en la literatura.

Para los sistemas modificados con metales de transición (Fe, Co y Ni), se construyó una supercelda de tipo $2 \times 2 \times 2$, compuesta por 40 átomos. Seguidamente se realizó un proceso de relajación completo de la celda, y en cada caso, por medio de cálculos *vc-relax* y *relax*, que nos permiten determinar las variaciones que sufre el parámetro de red, y las simetrías de la estructura cristalina, luego con la finalidad que las posiciones atómicas dentro de la supercelda relajada correspondan al estado fundamental realizamos el cálculo *relax*, los resultados permiten comparar el efecto del modificante sobre la expansión o contracción del sistema.

4.1.1. Propiedades estructurales: SrTiO₃

La supercelda de SrTiO₃ empleada en este estudio corresponde a una réplica $2 \times 2 \times 2$ de la celda unitaria original, dando lugar a una estructura cúbica con un parámetro de red de $a = 7.994$ Å y un volumen calculado de $V = 510.821$ Å³.

La ampliación de la celda unitaria resulta fundamental para capturar con mayor fidelidad los efectos locales y de largo alcance asociados a la modificación con metales de transición. Este tamaño permite representar concentraciones realistas de sustitución atómica, sin perder la periodicidad necesaria para los cálculos de primeros principios. En consecuencia, la supercelda constituye el punto de partida para evaluar, bajo condiciones de equilibrio estructural, las modificaciones inducidas por la incorporación de Fe, Co y Ni en el sitio del titanio.

4.1.2. Propiedades estructurales: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$

Para este sistema, los resultados del cálculo `relax` mostrados en el cuadro 4.1 indican que el nuevo parámetro de red es $a = b = c = 7.845 \text{ \AA}$, lo cual representa una disminución del 1.864 % en comparación con el caso puro. También se observaron nuevos ángulos cristalinos $\alpha = \beta = \gamma = 89.997^\circ$, reflejando una leve reducción del 0.003 % respecto a los ángulos del sistema original. Estos cambios se atribuyen al menor radio iónico del hierro Fe^{3+} frente al titanio Ti^{4+} , generando tensiones locales que inducen una ligera distorsión en la red cristalina. Asimismo, el volumen de la supercelda disminuyó a $482.842 \text{ \AA}^3$, lo que corresponde a una contracción del 5.477 % respecto al volumen del sistema puro. Esta reducción volumétrica, junto con las modificaciones angulares, implica que la simetría original cúbica se ha alterado hacia una red romboédrica, situación que puede originar anisotropías en las propiedades electrónicas y ópticas del material. En cuanto a las posiciones atómicas, la distancia entre el átomo de hierro y sus oxígenos vecinos se redujo a $1.925 \text{ \AA}$, en comparación con $1.998 \text{ \AA}$ para la distancia titanio - oxígeno en SrTiO_3 , lo que representa una disminución porcentual de 3.665 %. Esta mayor proximidad sugiere un fortalecimiento en la interacción química local, que puede modificar la distribución electrónica y favorecer la aparición de nuevos estados que tienden a reducir la brecha, lo cual es crucial para las propiedades ópticas del material.

4.1.3. Propiedades estructurales: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$

Para este sistema, los resultados del cálculo `relax`, resumidos en el cuadro 4.1, indican que el nuevo parámetro de red es $a = b = c = 7.838 \text{ \AA}$ lo cual representa una disminución del 1.804 % con respecto a la supercelda pura. Los ángulos cristalinos resultaron ligeramente modificados a $\alpha = \beta = \gamma = 89.995^\circ$, reflejando una leve reducción del 0.003 % en comparación con el sistema original. Estas variaciones se atribuyen a la diferencia en el radio iónico entre el cobalto Co^{3+} y el titanio Ti^{4+} , lo que introduce tensiones locales que generan una distorsión sutil en la red. En cuanto al volumen, la supercelda modificada mostró un valor de $481.504 \text{ \AA}^3$, lo que corresponde a una disminución del 5.739 % en relación con el volumen de la supercelda de SrTiO_3 sin modificar. Esta contracción volumétrica, junto con la desviación angular, sugiere una pérdida de la simetría cúbica ideal, posiblemente dando lugar a una estructura ligeramente distorsionada, lo cual podría influir en la respuesta óptica y electrónica del material. Desde el punto de vista local, la distancia entre el átomo de cobalto y los oxígenos vecinos se redujo a $1.962 \text{ \AA}$, en comparación con $1.998 \text{ \AA}$ correspondientes a la distancia Ti–O en SrTiO_3 , lo que representa una disminución del 1.804 %.

4.1.4. Propiedades estructurales: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$

Para este sistema, los resultados del cálculo *relax* presentados en el cuadro 4.1 indican que el nuevo parámetro de red optimizado es $a = b = c = 7.810 \text{ \AA}$, lo que representa una disminución del 2.302 % en comparación con la supercelda cúbica pura. Los ángulos cristalinos también experimentaron una leve variación, con $\alpha = \beta = \gamma = 89.996^\circ$, correspondientes a una reducción del 0.004 % respecto a los valores originales. Estas distorsiones reflejan la influencia estructural del modificante de níquel, cuyo radio iónico más pequeño que el del titanio genera compresiones locales en la red. En términos volumétricos, se observó una contracción más marcada, alcanzando un volumen optimizado de $476.426 \text{ \AA}^3$, lo que implica una disminución del 6.733 % frente al volumen del SrTiO_3 puro. Esta reducción sugiere una pérdida significativa de la simetría cúbica ideal, lo cual podría tener repercusiones importantes en el comportamiento electrónico y óptico del material. A nivel local, la distancia entre el átomo de níquel y los oxígenos vecinos se redujo a $1.937 \text{ \AA}$, en comparación con los $1.998 \text{ \AA}$ correspondientes a la distancia Ti–O del sistema no modificado, lo que representa una disminución del 3.083 %. Esta mayor proximidad puede traducirse en una interacción química más fuerte entre el Ni y los átomos de oxígeno circundantes, generando una redistribución de la densidad electrónica. Este modificante en el entorno electrónico podría facilitar la aparición de nuevos estados dentro de la brecha energética, aspecto clave para la mejora de las propiedades ópticas.

Tabla 4.2

Comparación de valores experimentales y teóricos del parámetro de red (a) y de la brecha de energía (E_g) del SrTiO_3 .

Referencia	a (Å)	E_g (eV)
(Lytle, 1964)	3.902–3.905	–
Cao et al. (2000) (L. et al., 2000)	3.905	–
(Bentham et al., 2001)	3.905	–
(Howard y Stokes, 2005)	3.905	–
Teórico (M. Kar, 2021)	3.963	1.88
Teórico (B. P. Rojas et al., 2020)	3.969	1.28
Experimental (Capizzi y Frova, 1970)	3.898	3.20
Calculado (esta tesis)	3.997	2.98

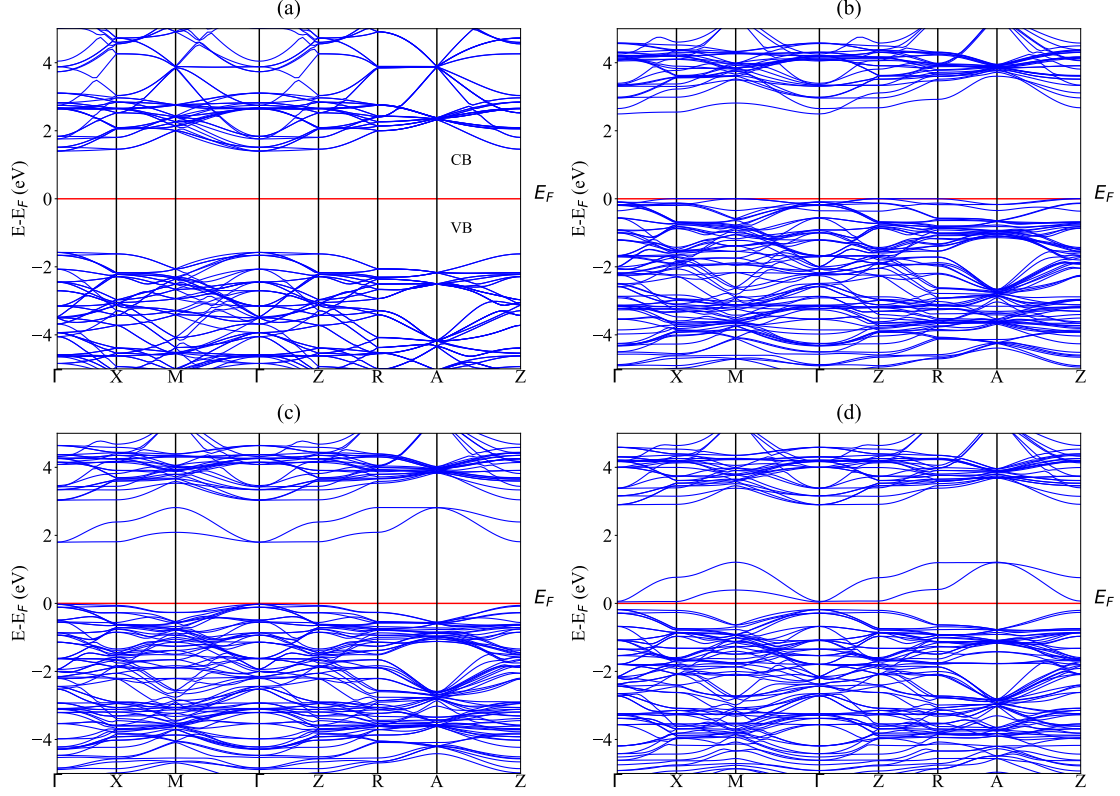
Nota. Los valores de a y E_g se comparan entre fuentes teóricas, experimentales y los obtenidos en esta tesis mediante el método DFT+ U . El SrTiO_3 presenta un parámetro de red promedio de $a = 3.905$ Å y una brecha de energía indirecta del orden de 3.2 eV, aunque los cálculos teóricos tienden a subestimar este valor por la naturaleza de la aproximación en DFT.

4.2. Estructura de bandas

Para determinar la estructura de bandas en los casos puro y modificados, primero se realizó un cálculo *scf* (*self-consistent field*, campo autoconsistente), cuyo objetivo es converger la densidad electrónica del estado fundamental y obtener un potencial efectivo estable del sistema. A partir de ese potencial convergido, se ejecutó luego un cálculo *nscf* (*non-self-consistent field*, campo no autoconsistente), en el cual la densidad ya no se vuelve a iterar, sino que se calculan los autovalores de Kohn–Sham sobre una trayectoria de alta simetría en la primera zona de Brillouin ($\Gamma - X - M - \Gamma - Z - R - A - Z$). Finalmente, con `bands.x` se organizaron las energías en función del número de onda para construir la gráfica de estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi ($E - E_F = 0$ eV).

Figura 4.2

Estructura de bandas de SrTiO_3 : (a) puro, (b) modificado con Fe, (c) modificado con Co y (d) modificado con Ni.



Nota. La figura muestra cómo la incorporación de Fe, Co y Ni en SrTiO_3 modifica la distribución de los niveles electrónicos. Estas modificaciones reducen el *gap de energía* e introducen nuevos estados dentro de la brecha. En la figura: VB es la banda de valencia y CB es la banda de conducción que servirá como referencia para las demás figuras

4.2.1. Estructura de bandas: SrTiO_3 puro

En el panel (a) de la Figura 4.2 se presenta la estructura de bandas electrónica del SrTiO_3 en fase cúbica, tomando como referencia el nivel de Fermi $E - E_F = 0$ eV para todos los sistemas analizados. Las bandas fueron calculadas a lo largo de la ruta de alta simetría del primer Brillouin (Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z), de modo que puedan identificarse con claridad los extremos relevantes de valencia y de conducción. El resultado revela la presencia de una brecha de energía de carácter directo en el punto Γ , con un valor aproximado de $E_g = 2.979$ eV, obtenido tras aplicar la corrección DFT+U sobre los orbitales d del titanio, bajo las mismas condiciones empleadas en los sistemas modificados. Por debajo del nivel de Fermi, las

bandas de valencia están dominadas por los orbitales O-2*p*, mientras que por encima de E_F , las bandas de conducción derivan de los orbitales Ti-3*d*, donde el subdoblete t_{2g} constituye el borde inferior de la banda de conducción (CBM) y el doblete e_g aparece a mayores energías debido al campo cristalino octaédrico. Este acoplamiento entre los orbitales O-2*p* y Ti-3*d* es responsable de la formación y magnitud de la brecha energética. La curvatura de las bandas cercanas al punto Γ indica una dispersión moderada, asociada a masas efectivas electrónicas intermedias, mientras que en la banda de valencia la dirección $\Gamma \rightarrow X$ presenta una ligera mayor dispersión respecto a $\Gamma \rightarrow R$, en correspondencia con la geometría cúbica y la conectividad tridimensional de los octaedros TiO₆. A lo largo de toda la trayectoria de simetría no se observan intersecciones con el nivel de Fermi, lo cual confirma el carácter aislante del SrTiO₃ en su fase cúbica. La separación bien definida entre los conjuntos de bandas O-2*p* (valencia) y Ti-3*d* (conducción) evidencia la fuerte naturaleza iónico-covalente de los enlaces Ti-O, mientras que el valor de la brecha es consistente con la respuesta óptica descrita en la Sección 4.6.1, donde la absorción se activa a partir de 3.0 eV. El cálculo DFT+*U* reproduce adecuadamente el carácter semiconductor del material y su transición fundamental directa en Γ , coherente con los resultados experimentales y teóricos reportados en la literatura reciente.

En síntesis, el SrTiO₃ puro presenta una estructura de bandas limpia y estable, con una brecha directa en Γ de aproximadamente 3.0 eV, dominada por la hibridación O-2*p*/Ti-3*d*. Este resultado constituye la referencia base para el análisis comparativo de los sistemas modificados con metales de transición (Fe, Co y Ni), cuyos efectos sobre la topología electrónica se discuten en los apartados siguientes.

4.2.2. Estructura de bandas: SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃

En el panel (b) de la Figura 4.2 se muestra la estructura de bandas correspondiente al sistema SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃, donde la sustitución parcial del catión Ti por Fe altera de manera significativa la topología electrónica respecto al SrTiO₃ puro. El nivel de Fermi se ha fijado nuevamente en $E - E_F = 0$ eV para facilitar la comparación directa entre sistemas. La presencia de Fe introduce estados 3*d* adicionales que interactúan con los orbitales Ti-3*d* y O-2*p*, provocando una reducción extrema de la brecha de energía hasta un valor aproximado de $E_g = 0.001$ eV (obtenido de la salida del ejecutable bands.x). Este valor prácticamente nulo indica un comportamiento cuasi-metálico, donde el nivel de Fermi intercepta una región de densidad finita. La drástica disminución de la brecha se debe a la aparición de niveles intermedios dominados por orbitales Fe-3*d* parcialmente ocupados, que se sitúan

justo por encima del borde de valencia y generan una elevada densidad de estados en la región sub-Fermi. El sistema modificado con Fe conserva un carácter de transición directa en Γ , en contraste con la naturaleza puramente indirecta del SrTiO_3 ideal. Las bandas de valencia mantienen su origen mayoritario en $\text{O}-2p$, aunque con una contribución visible de $\text{Fe}-3d$, mientras que el borde de conducción conserva predominancia $\text{Ti}-3d$, con mezclas de estados $\text{Fe}-3d$ del tipo e_g . Este acoplamiento origina una hibridación compleja $\text{O}-2p/\text{Fe}-3d/\text{Ti}-3d$, responsable del colapso del gap y de la activación óptica en la región visible. El análisis de las curvaturas cercanas a Γ muestra un aplanamiento de las bandas de valencia, lo que sugiere un aumento de la masa efectiva de los huecos y una mayor localización electrónica en los entornos de Fe. Asimismo, las bandas de conducción presentan una dispersión reducida, reforzando la idea de un carácter más localizado respecto al SrTiO_3 puro. Desde el punto de vista físico-químico, la introducción de Fe altera la hibridación original $\text{Ti}-\text{O}$ mediante la formación de enlaces mixtos $\text{Fe}-\text{O}$ más polarizados, que facilitan la transferencia de carga entre los orbitales $\text{O}-2p$ y $\text{Fe}-3d$. Esta redistribución de estados explica el incremento de la absorción en la ventana óptica 1.6–3.1 eV observado en el análisis dieléctrico, haciendo de Fe el modificador más fotoactivo dentro de los metales de transición considerados.

En conclusión, $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ presenta una estructura de bandas con brecha prácticamente colapsada ($E_g = 0.001$ eV) y un nivel de Fermi inmerso en estados $\text{Fe}-3d$ híbridos con $\text{O}-2p$, características que explican su alta densidad electrónica y su marcada respuesta fotoelectrónica. El sistema se comporta como un semiconductor degenerado o cuasi-metálico, lo que justifica la notable activación óptica observada y sustenta la designación del Fe como el modificador más eficiente en términos de respuesta fotoactiva dentro de la serie estudiada.

4.2.3. Estructura de bandas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$

En el panel (c) de la Figura 4.2 se presenta la estructura de bandas calculada para el sistema $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$, donde la sustitución parcial del catión Ti por Co altera la topología electrónica del SrTiO_3 puro, pero sin colapsar completamente la brecha de energía. El nivel de Fermi se ha alineado en $E - E_F = 0$ eV para facilitar la comparación directa entre sistemas. A diferencia del caso modificado con Fe —que mostró un comportamiento cuasi-metálico—, la inserción de Co conserva el carácter semiconductor del material, aunque con una brecha sensiblemente reducida de $E_g = 1.825$ eV, obtenida directamente de los resultados de `bands.x`.

El análisis de las bandas revela que las bandas de valencia mantienen su origen principal en los orbitales O-2*p*, aunque ahora presentan una contribución apreciable de los orbitales Co-3*d*, particularmente en las proximidades del nivel de Fermi. Estos estados, ubicados justo por debajo de E_F , enriquecen el borde superior de la valencia (VBM), dando lugar a una hibridación O-2*p*/Co-3*d* que se traduce en un leve desplazamiento hacia arriba de la banda de valencia y en un ensanchamiento de su dispersión. La aparición de estos estados híbridos explica la reducción de la brecha energética y la ligera redistribución de la densidad en la región sub-Fermi observada en la DOS. En la banda de conducción, las contribuciones dominantes continúan asociadas a los orbitales Ti-3*d*, con el subdoblete t_{2g} definiendo el mínimo de conducción (CBM) y el e_g situado a mayores energías. No obstante, el acoplamiento con los estados Co-3*d* introduce una redistribución parcial de carga en el borde inferior del CBM, suavizando la separación entre las bandas y reduciendo la energía de transición entre el VBM y el CBM. El resultado es una transición directa en Γ , con una brecha más estrecha pero aún limpia, en contraste con el carácter degenerado del sistema con Fe. El examen de las curvaturas de las bandas cercanas a Γ revela un ensanchamiento moderado de la dispersión en la valencia, lo que indica una disminución de la masa efectiva de huecos en comparación con el sistema con Fe, y por tanto una mayor movilidad electrónica. En la conducción, las bandas Ti-3*d* muestran una pendiente ligeramente menos pronunciada que en el SrTiO₃ puro, lo que sugiere una leve localización inducida por la sustitución de Ti por Co. Esta combinación de una valencia más móvil y una conducción más plana favorece una respuesta óptica intermedia, coherente con la magnitud del gap calculado. Desde un punto de vista físico-químico, la presencia del Co en la red introduce una mezcla de estados de oxidación Co³⁺/Co²⁺, que generan una polarización de carga moderada y modifican el entorno octaédrico local TiO₆. Esta perturbación local induce un reajuste del campo cristalino, provocando un reordenamiento de los niveles t_{2g} y e_g y una redistribución parcial de la densidad electrónica en torno al Fermi. A diferencia del Fe, el Co no introduce estados resonantes dentro del gap, sino que desplaza suavemente el borde de la valencia hacia E_F , manteniendo la pureza del intervalo prohibido.

En consecuencia, SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃ se comporta como un semiconductor de brecha media, con un gap directo de 1.825 eV, suficientemente reducido como para permitir excitaciones ópticas en el visible, pero lo bastante amplio como para conservar un carácter no metálico. La coexistencia de una hibridación O-2*p*/Co-3*d*/Ti-3*d* equilibrada y una banda de valencia parcialmente enriquecida en Co-3*d* favorece una absorción intermedia dentro de la ventana 1.6–3.1 eV, lo que posiciona al Co como un modificante con activación fotoelectrónica moderada en comparación con Fe y Ni.

4.2.4. Estructura de bandas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$

En el panel (d) de la Figura 4.2 se muestra la estructura de bandas correspondiente al sistema $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$, en el cual la sustitución parcial del catión Ti por Ni produce modificaciones sutiles en la topología electrónica del SrTiO_3 , aunque suficientes para alterar significativamente la densidad de estados cercana al nivel de Fermi. El nivel de referencia se ha fijado nuevamente en $E - E_F = 0$ eV para facilitar la comparación con los demás sistemas. A diferencia de los casos modificados con Fe y Co, la presencia de Ni no genera una hibridación intensa, sino un acoplamiento más débil O-2p/Ni-3d, que resulta en una brecha muy estrecha de aproximadamente $E_g = 0.221$ eV, obtenida a partir de los cálculos de bandas. Este valor sitúa al material en el límite entre un semiconductor degenerado y un semimetal débil, con una pequeña pero no nula zona prohibida en Γ . El análisis de la estructura de bandas revela que las bandas de valencia mantienen su carácter dominante en los orbitales O-2p, aunque con una contribución discernible de los estados Ni-3d en la parte superior del VBM. Estos estados híbridos se concentran entre -1.5 y 0 eV, generando una ligera acumulación de densidad en las inmediaciones del nivel de Fermi, sin llegar a cruzarlo completamente. El borde de la valencia se muestra menos disperso que en el caso del Co, indicando una mayor localización electrónica y una menor hibridación covalente entre el oxígeno y el metal de transición. Esta reducción de la mezcla orbital explica la ampliación relativa del gap respecto al sistema con Fe, aunque manteniendo un carácter cuasi-metálico.

En la banda de conducción, las contribuciones principales corresponden a los orbitales Ti-3d, que definen el CBM. Sin embargo, los estados Ni-3d introducen componentes adicionales en la base de la conducción, reflejando un leve solapamiento con los niveles del Ti y un desplazamiento descendente de la primera banda no ocupada. La proximidad entre los bordes de valencia y conducción confirma la magnitud reducida del gap y la facilidad con la que pueden generarse transiciones electrónicas de baja energía. Este comportamiento se traduce en una absorción más débil en el visible, pero con una respuesta sostenida en el rango del infrarrojo cercano. La morfología de las bandas cercanas a Γ indica una dispersión ligeramente aplanada tanto en la valencia como en la conducción, lo cual sugiere un aumento moderado de la masa efectiva de portadores. La ligera densidad remanente en el entorno del Fermi concuerda con la existencia de niveles 3d parcialmente ocupados del Ni, que contribuyen a una conductividad intrínseca baja, sin llegar al régimen metálico. Desde el punto de vista químico, la sustitución de Ti^{4+} por Ni^{2+} genera una reorganización compensatoria de carga mediante la aparición de Ti^{3+} , lo cual estabiliza el sistema y modera la de localización electrónica introducida por los modificantes anteriores. Este proceso es responsable de la recuperación parcial de la brecha y del equilibrio electrónico alcanzado en el

sistema con Ni. En conjunto, la estructura de bandas del $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$ muestra una brecha directa muy estrecha ($E_g = 0.221$ eV), con una valencia dominada por O-2*p* ligeramente hibridada con Ni-3*d*, y una conducción de naturaleza Ti-3*d*. El sistema conserva un carácter semiconductor débil, con una mínima densidad de estados en el Fermi y una estructura electrónica estabilizada. La reducción progresiva de la hibridación O-2*p*/M-3*d* a lo largo de la serie Fe → Co → Ni se refleja en una transición gradual desde el régimen cuasi-metálico hacia un semiconductor ordenado, confirmando el papel del Ni como el modificador más estable, aunque menos fotoactivo, dentro de los metales de transición considerados.

Tabla 4.3

Resumen comparativo de los estados intra-gap, la brecha energética de SrTiO_3 puro y modificado con Fe, Co y Ni

Sistema	Estados intra-gap	Gap electrónico	Valor de gap
SrTiO_3 puro	No	Amplio	2.98 eV
$\text{SrTiO}_3\text{:Fe}$	Moderados	semi metálico	0.001 eV
$\text{SrTiO}_3\text{:Co}$	Altos	Reducido	1.83 eV
$\text{SrTiO}_3\text{:Ni}$	Muy altos	Muy reducido	0.22 eV

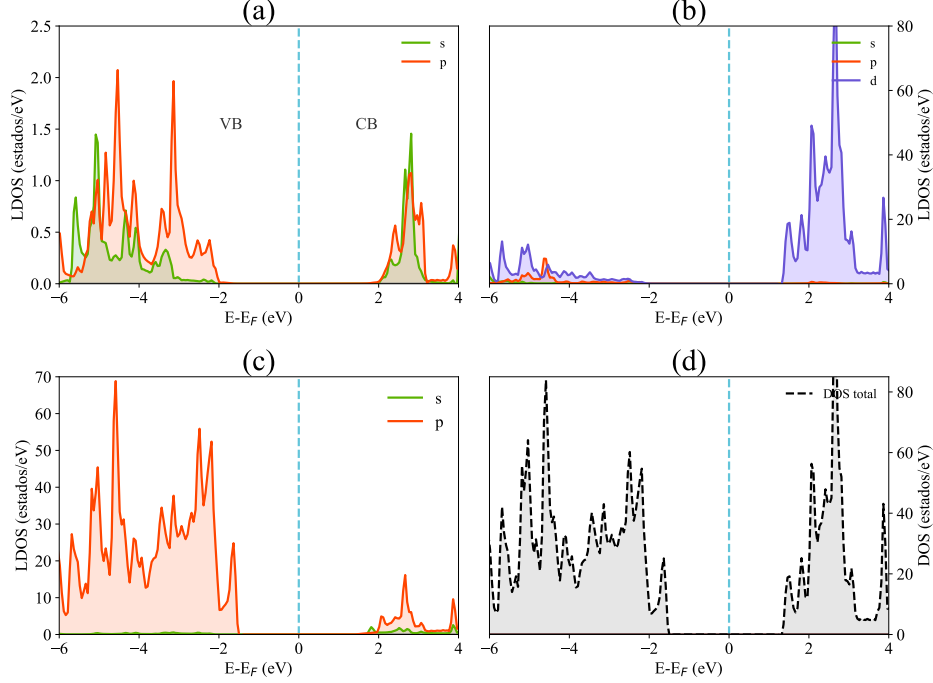
Nota. Elaboración propia a partir de los cálculos DFT+*U* realizados en esta investigación. Los valores de la brecha energética fueron obtenidos del análisis de la estructura de bandas electrónicas, calculados para cada sistema.

4.3. Densidad local de estados (LDOS)

En la Figura 4.3 se presenta la densidad local de estados (LDOS) resuelta por especie y orbital para el SrTiO_3 en fase cúbica. En todos los paneles se ha alineado la referencia energética en $E - E_F = 0$ eV, y las curvas se obtuvieron a partir de `projwfc.x` (*Quantum ESPRESSO*) sobre la malla *k* empleada en los cálculos electrónicos. La lectura conjunta de estos espectros es coherente con la estructura de bandas: la parte superior de la valencia está dominada por O-2*p*, mientras que el inicio de la conducción (CBM) es Ti-3*d* de carácter t_{2g} .

Figura 4.3

Densidad local de estados (LDOS) de SrTiO₃ puro. (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) densidad total de estados (DOS).



Nota. La figura presenta la densidad local de estados (LDOS) calculada para los átomos de Sr, Ti y O, así como la densidad total de estados (DOS) de SrTiO₃ puro en fase cúbica ($Pm\bar{3}m$). Todas las curvas están alineadas con el nivel de Fermi en $E - E_F = 0$ eV (línea vertical celeste). Se observa que las bandas de valencia, dominadas por los orbitales O-2p, y las de conducción, principalmente Ti-3d, definen una brecha directa de 2.98 eV obtenida bajo el esquema DFT+U.

4.3.1. LDOS: SrTiO₃ puro

El panel (a) representa la contribución estructural del estroncio (Sr) (orbitales s y p) y muestra los estados del que se ubican mayormente en la banda de valencia profunda. En el intervalo $[-18, -15]$ eV aparece una contribución perceptible de s y p , con ligera prevalencia de s . Estas poblaciones, alejadas del borde de la banda de valencia, indican que Sr desempeña un papel esencialmente estructural, estabilizando la red sin intervenir de forma directa en la conducción. En la franja superior de la banda de valencia ($[-6, -2]$ eV) se aprecia una señal más tenue asociada a p , consistente con una hibridación débil Sr-O. Por encima del nivel de Fermi ($E > 0$ eV), la LDOS de Sr es prácticamente nula, confirmando que no participa en el

CBM ni en los estados excitados responsables del transporte.

El panel (b) muestra al titanio (Ti) en el borde de conducción (orbitales s , p y d) donde pone de manifiesto el predominio de los orbitales d del titanio en el borde de la conducción. Inmediatamente por encima de E_F emergen estados Ti-3 d de carácter t_{2g} que definen el CBM, mientras que el subdoblete e_g se sitúa a energías superiores debido al campo cristalino octaédrico de la red TiO₆. En la valencia ($E < 0$ eV), las contribuciones de Ti- s y Ti- p se localizan en regiones más profundas (por debajo de -10 eV) y son secundarias frente a d . En conjunto, la LDOS de Ti corrobora que la transición fundamental entre valencia y conducción involucra estados O-2 p (VBM) $\rightarrow$ Ti-3 d (t_{2g} , CBM), en acuerdo con el panorama de bandas.

Panel (c) pone de manifiesto al oxígeno O en el borde de valencia (orbitales s y p) y se observa que los orbitales p del oxígeno dominan la región superior de la valencia (típicamente $[-6, 0]$ eV), estableciendo el carácter O-2 p del VBM. Esta contribución es determinante para la magnitud del gap y para la intensidad de las transiciones ópticas cercanas al umbral. Por su parte, O- s aparece localizado en la valencia profunda ($[-18, -15]$ eV), donde contribuye a la estabilidad de los enlaces O-Sr y O-Ti sin afectar el entorno inmediato de E_F . La hibridación O-2 p /Ti-3 d es, por tanto, el rasgo electrónico distintivo que gobierna la apertura de la brecha.

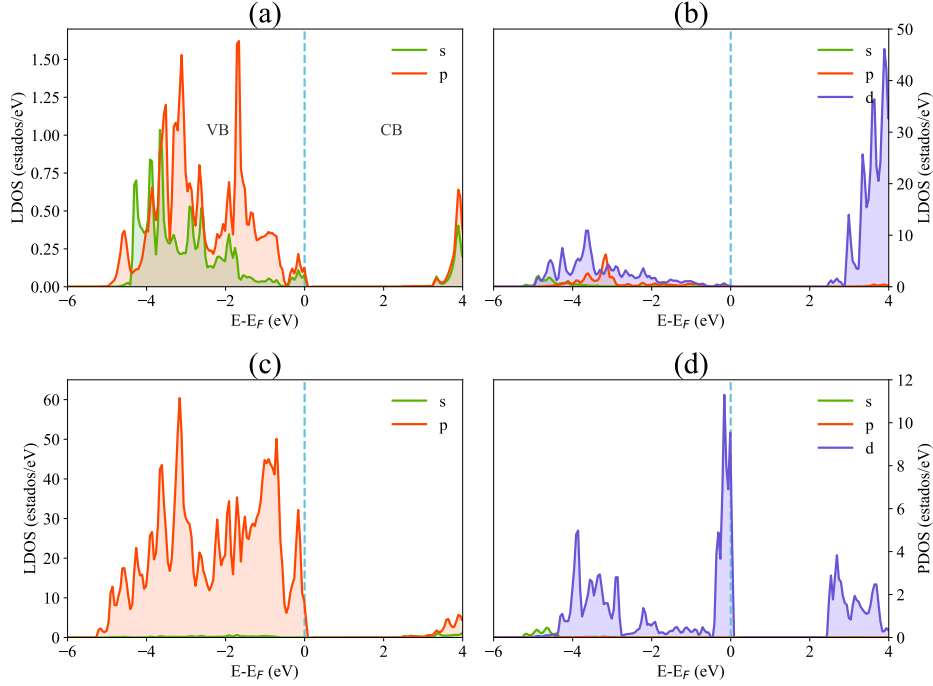
Mientras el panel (d) que muestra el DOS, la descripción se muestra en la subsección 4.4.1.

4.3.2. LDOS: SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃

En la Figura 4.4 se presenta la densidad local de estados (LDOS) calculada para el sistema SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃, en el cual la sustitución parcial del catión Ti por Fe altera significativamente la distribución electrónica en torno al nivel de Fermi. Todas las curvas se han alineado con $E - E_F = 0$ eV para facilitar la comparación con el sistema puro, y las proyecciones se obtuvieron a partir del módulo `projwfc.x` de *Quantum ESPRESSO* empleando la misma malla k y esquema DFT+ U .

Figura 4.4

Densidad local de estados (LDOS) de $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$: (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) Fe.



Nota. La figura muestra la densidad local de estados proyectada (LDOS) por especie atómica y la DOS total del sistema $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$. Las curvas se encuentran alineadas a $E - E_F = 0$ eV (línea vertical celeste). Los estados Fe-3d aparecen próximos al borde de valencia, generando niveles intermedios que comprimen la brecha de energía a 0.001 eV. Esta redistribución de densidad electrónica incrementa la hibridación O-2p/Fe-3d/Ti-3d, y se traduce en una mayor respuesta óptica en el rango visible.

El panel (a) muestra la contribución estructural del estroncio (Sr) donde conserva su papel esencialmente estructural, con densidad apreciable en la región profunda de la valencia ($[-18, -15]$ eV) asociada a los orbitales s y p . Su contribución en el entorno de Fermi es prácticamente nula, lo que confirma que Sr no interviene en las transiciones electrónicas principales. El perfil del Sr se mantiene similar al del sistema puro, indicando que la sustitución en el sitio B no perturba de manera relevante su entorno químico local.

El panel (b) representa la contribución del titanio (Ti) en la redistribución de los estados de conducción. Los orbitales d del Ti dominan aún el borde inferior de la banda de conducción, pero presentan una reducción de intensidad cerca de E_F debido a la competencia electrónica con los estados 3d del Fe. El desplazamiento parcial de estos niveles hacia energías ligeramente mayores refleja una transferencia de densidad desde Ti-3d hacia Fe-3d,

fenómeno que contribuye directamente a la reducción del gap. Los estados s y p del Ti permanecen confinados en la valencia profunda, sin cambios apreciables.

Mientras el panel (c) expone la contribución del oxígeno (O) en el acoplamiento con Fe y modificación de la valencia. Evidencia que los orbitales O-2 p siguen siendo los principales responsables del borde de la valencia ($E < 0$ eV), aunque su forma y amplitud se ven alteradas por la hibridación con los estados Fe-3 d . A diferencia del caso puro, donde el máximo de densidad O-2 p es simétrico, aquí se observa un ligero desplazamiento y ensanchamiento hacia E_F , señal de una mayor interacción covalente O-Fe que favorece la delocalización de carga en la red. Esta redistribución electrónica resulta en una compresión del intervalo prohibido y en una mayor densidad de estados disponibles para excitaciones ópticas de baja energía.

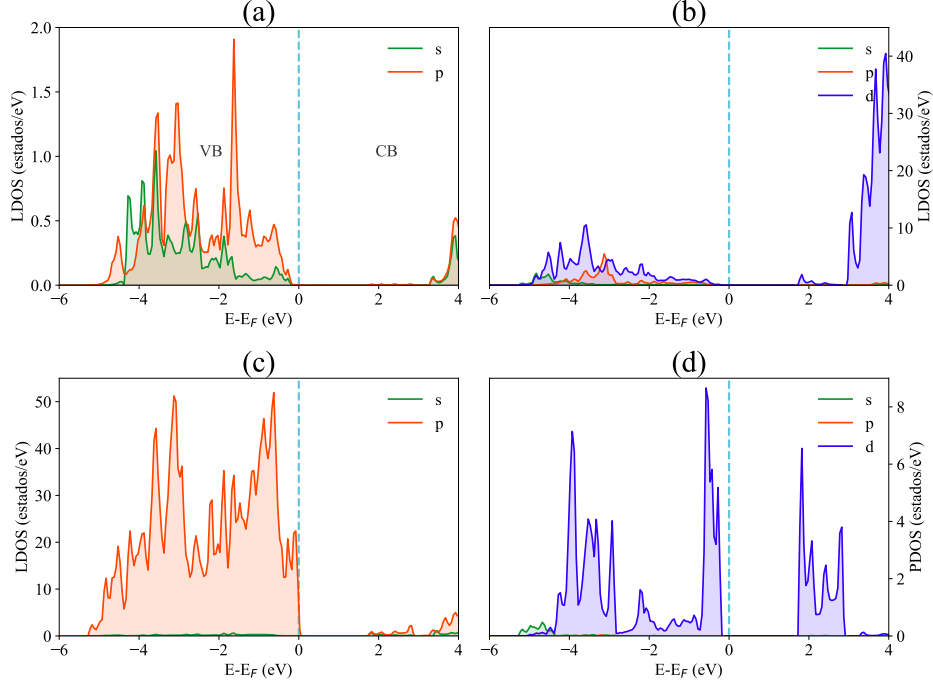
El panel (d) muestra la contribución del hierro (Fe) en la aparición de estados intermedios y revela la presencia dominante de los orbitales Fe-3 d en la región próxima a E_F . Estos estados se sitúan entre -1.0 y $+1.0$ eV, actuando como niveles intermedios dentro del gap del SrTiO₃ original. Su carácter parcialmente ocupado (debido a la configuración Fe³⁺ o Fe²⁺ efectiva) introduce una densidad residual justo por debajo de E_F , lo que explica la reducción del E_g hasta aproximadamente 2.0 eV observada en la estructura de bandas. La superposición con O-2 p confirma una fuerte hibridación Fe-O, responsable de la activación óptica en el visible.

4.3.3. LDOS: SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃

En la Figura 4.5 se presenta la densidad local de estados (LDOS) para el sistema modificado SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃, obtenida mediante el módulo `projwfc.x` de *Quantum ESPRESSO* bajo el mismo esquema DFT+ U aplicado al sistema base. Todas las curvas se encuentran alineadas con el nivel de Fermi ($E - E_F = 0$ eV), y los resultados se proyectan sobre los orbitales de Sr, Ti, O y Co. En comparación con el SrTiO₃ puro, la sustitución parcial del Ti por Co provoca una redistribución de la densidad electrónica tanto en el borde de la valencia como en el inicio de la conducción, manteniendo el carácter semiconductor del material pero reduciendo la brecha de energía a un valor aproximado de $E_g = 1.825$ eV.

Figura 4.5

Densidad local de estados (LDOS) de $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$: (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) Co.



Nota. LDOS proyectada por especie y DOS total para $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$, con referencia energética fijada en $E - E_F = 0$ eV (línea vertical celeste). Los estados Co-3*d* enriquecen el borde de valencia y reducen la brecha de manera moderada, mientras que el inicio de la conducción conserva su carácter Ti-3*d*.

El panel (a) muestra al estroncio (Sr) en la función estructural invariable donde la contribución se mantiene muy similar a la del sistema puro, con picos bien definidos entre -18 y -15 eV provenientes de los orbitales *s* y *p*, sin aportes relevantes en las cercanías del nivel de Fermi. Esta característica confirma que el Sr conserva su función de cation estructural, estabilizando la red sin intervenir directamente en las propiedades electrónicas del material. Su entorno químico permanece prácticamente inalterado por la sustitución de Ti, lo cual es coherente con el carácter iónico de Sr^{2+} y su débil acoplamiento con los estados de valencia.

El Panel (b) representa la contribución del titanio (Ti) en la conducción suavemente desplazada por interacción con Co. Muestra la proyección del titanio, donde los estados 3*d* definen el borde inferior de la banda de conducción, aunque con una intensidad ligeramente menor que en el SrTiO_3 puro. La inserción del Co induce una transferencia parcial de densidad electrónica desde Ti-3*d* hacia los estados Co-3*d*, lo que genera una redistribución

energética del CBM y contribuye a la reducción de la brecha. En la región de valencia, las componentes s y p del Ti se mantienen en energías más profundas ($E < -10$ eV), sin afectación apreciable. En conjunto, la LDOS del Ti confirma que, aunque sigue dominando el fondo de la conducción, su contribución al borde del gap se ve parcialmente suprimida por la interacción con Co.

Mientras el panel (c) representa la contribución del oxígeno (O) en la hibridación O-2*p*/Co-3*d* y fortalecimiento del VBM y evidencia que los orbitales O-2*p* continúan gobernando la parte superior de la valencia, pero en este caso presentan una mayor dispersión y ensanchamiento en el rango $[-6, 0]$ eV, indicio claro de una hibridación más fuerte con los estados Co-3*d*. Este acoplamiento provoca un desplazamiento parcial de la densidad hacia E_F , con lo cual se refuerza la conectividad electrónica entre los octaedros CoO₆ y TiO₆. El resultado es un borde de valencia más difuso, que amplía el número de estados disponibles para transiciones ópticas en el visible sin introducir defectos o niveles intermedios profundos. Los orbitales O- s , en cambio, se localizan en energías más bajas ($[-18, -15]$ eV), contribuyendo principalmente a la rigidez estructural de la red.

El panel (d) representa el aporte del cobalto (Co) con los estados 3*d* en el borde de valencia y ligera delocalización y evidencia la densidad local de los orbitales Co-3*d*, los cuales emergen como una banda bien definida entre -2.5 y 0 eV, solapándose parcialmente con los estados O-2*p*. A diferencia del Fe, donde los niveles 3*d* tienden a ubicarse dentro del gap, el Co genera estados híbridos localizados en el borde de valencia, lo que evita la aparición de defectos electrónicos profundos. La forma de su LDOS indica una de localización moderada de carga, con una superposición notable con el oxígeno y una menor concentración de picos agudos, lo que es indicio de un carácter más covalente del enlace Co-O. Esta hibridación equilibrada contribuye a la estabilidad electrónica del sistema modificado.

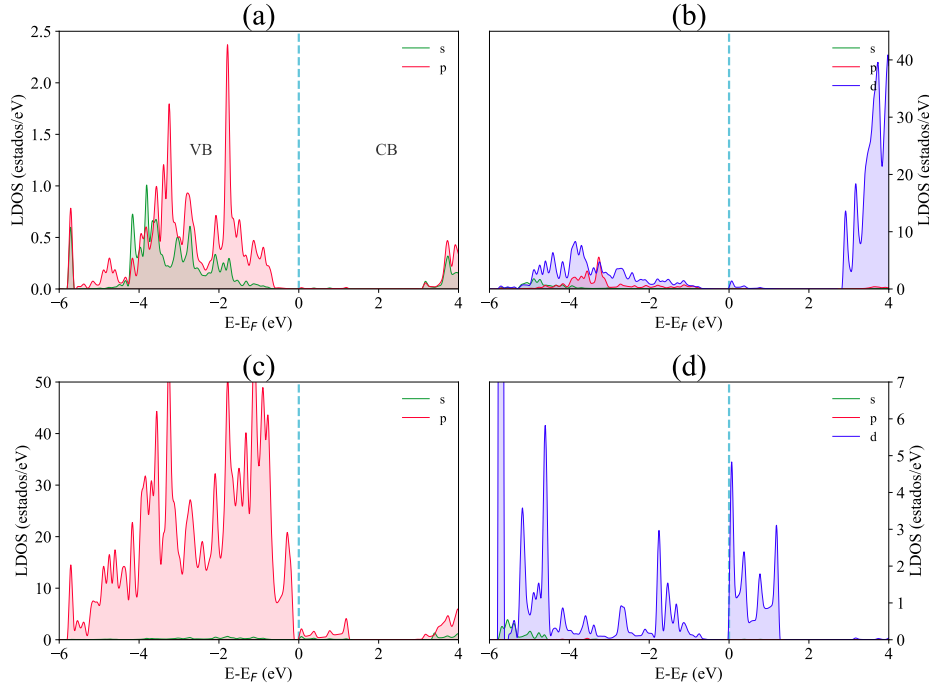
4.3.4. LDOS: SrTi_{0.875}Ni_{0.125}O₃

En la Figura 4.6 se presenta la densidad local de estados (LDOS) del sistema modificado SrTi_{0.875}Ni_{0.125}O₃, calculada mediante el módulo `projwfc.x` bajo el mismo esquema DFT+ U y la malla k del caso base. Las curvas están alineadas con el nivel de Fermi en $E - E_F = 0$ eV para facilitar la comparación con los sistemas puro, Fe y Co. La incorporación del Ni produce un ajuste sutil pero significativo en la distribución electrónica, conservando un carácter semiconductor débil y presentando una brecha directa muy estrecha de aproximadamente $E_g = 0.221$ eV. Este valor evidencia que el sistema se encuentra en el

límite entre un semiconductor y un semimetal, con una pequeña densidad residual en el entorno del nivel de Fermi.

Figura 4.6

Densidad local de estados (LDOS) de $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$: (a) Sr, (b) Ti, (c) O y (d) Ni.



Nota. LDOS proyectada por especie y densidad total de estados (DOS) para el sistema $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$. Las curvas están alineadas a $E - E_F = 0$ eV (línea vertical celeste). Los orbitales Ni-3d aparecen confinados en el borde superior de la valencia, hibridando débilmente con O-2p y contribuyendo a una brecha directa de 0.221 eV.

En el panel (a) se evidencia al estroncio (Sr) en la contribución estructural constante y muestra que mantiene un comportamiento prácticamente idéntico al de los casos previos, con contribuciones localizadas entre -18 y -15 eV en los orbitales s y p , y ausencia de densidad apreciable cerca del nivel de Fermi. Esto evidencia que el Sr continúa desempeñando su función estructural dentro de la red perovskita, sin impacto en la dinámica electrónica o en la modulación del gap.

El panel (b) se muestra la predominancia del titanio (Ti) en la conducción y ligera compensación por Ni en la cual se observa que los orbitales Ti-3d siguen definiendo el borde inferior de la conducción, aunque con una menor densidad relativa cerca del nivel de Fermi debido a la participación de los estados Ni-3d. La competencia entre Ti y Ni en la región de la conducción es menos intensa que en el caso del Co, lo que genera una redistribución

más equilibrada de carga entre ambos cationes de la subred B. Las componentes s y p del Ti se conservan confinadas en energías inferiores ($E < -10$ eV), manteniendo su rol de soporte estructural electrónico.

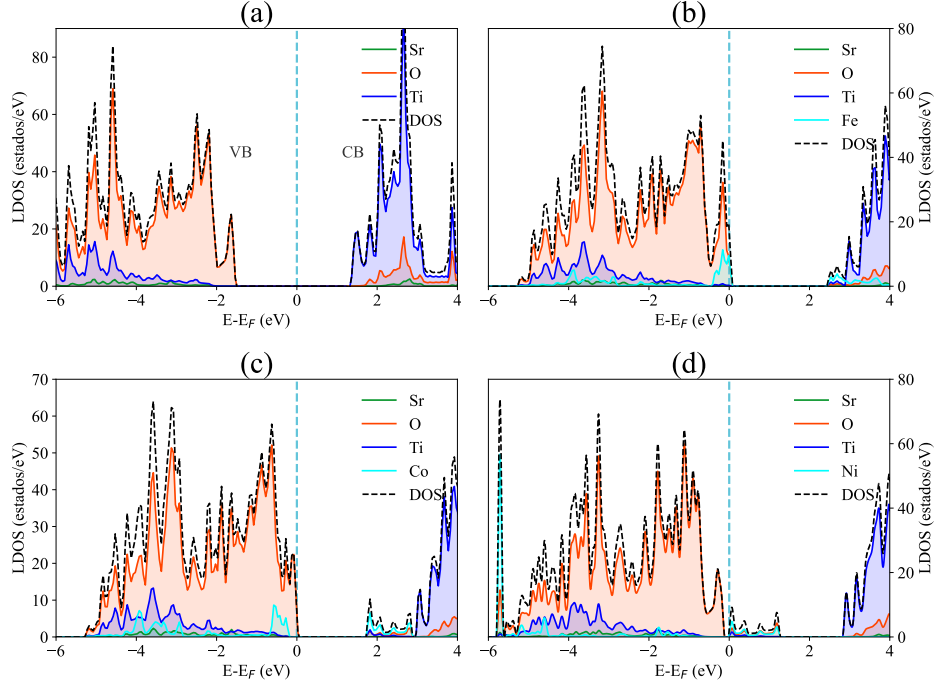
La contribución del oxígeno (O) se evidencia en el panel (c) en el reforzamiento del carácter O- $2p$ en la banda de valencia y evidencia que los orbitales O- $2p$ siguen siendo los principales responsables del borde superior de esta banda ($E < 0$ eV). Sin embargo, la intensidad relativa de la densidad en torno a E_F es ligeramente menor que en el sistema con Co, indicando una hibridación más débil O-Ni y un borde de valencia más localizado. La forma más estrecha y definida de la curva en esta región sugiere que el acoplamiento O-Ni es menos covalente que O-Co, lo cual estabiliza la estructura y justifica la ligera ampliación de la brecha. Los orbitales O- s , localizados en la región profunda ($[-18, -15]$ eV), mantienen la contribución típica a los enlaces O-Sr y O-Ti.

El panel (d) también muestra el aporte del níquel (Ni) con los estados $3d$ confinados y desplazados hacia la valencia y revela que los orbitales Ni- $3d$ presentan una distribución más localizada y confinada entre -4 y 0 eV, con un pico principal en la parte media del rango de valencia y una menor superposición con los estados O- $2p$ que la observada en el caso del Co. Estos estados $3d$ del Ni se sitúan más alejados del nivel de Fermi y, en consecuencia, no generan niveles intermedios dentro del gap, sino que actúan como refuerzo del VBM. El resultado es un sistema con mayor pureza electrónica, donde el Ni contribuye a una valencia más estable y a una ligera expansión de la brecha respecto al caso con Co.

4.4. Densidad total de estados (DOS)

Figura 4.7

Densidad total de estados (DOS) del SrTiO₃: (a) puro, (b) modificado con Fe, (c) modificado con Co y (d) modificado con Ni.



Nota. La figura muestra cómo los metales de transición modifican la densidad de estados electrónicos en SrTiO₃. La incorporación de Fe, Co y Ni provoca la aparición de nuevos niveles dentro de la brecha y reduce el *gap de energía*.

4.4.1. DOS: SrTiO₃ puro

El panel (a) de la Figura 4.7 presenta la densidad total de estados (DOS) calculada para el SrTiO₃ en su fase cúbica ideal ($Pm\bar{3}m$), a partir del postprocesamiento con `dos.x` y la densidad de puntos k utilizada en la estructura electrónica. El nivel de Fermi se ha fijado en $E - E_F = 0$ eV, y todas las curvas se expresan en unidades normalizadas de estados por eV. La DOS total refleja la superposición de las contribuciones de los orbitales s , p y d de Sr, Ti y O, resumidas previamente en el análisis de LDOS, y permite visualizar el carácter semiconductor del sistema en su estado base.

En el intervalo de energías profundas de valencia (−18 a −15 eV) se observan picos

intensos asociados principalmente a los orbitales s del Sr y del O, que corresponden a estados fuertemente ligados e inactivos desde el punto de vista electrónico. Por encima de esta región, entre -7 y 0 eV, se extiende una banda de valencia ancha dominada por los orbitales O- $2p$, con una contribución menor de Ti- $3d$, lo que confirma la naturaleza O- $2p$ /Ti- $3d$ de los enlaces que definen el carácter iónico-covalente del material. Esta zona constituye el borde superior de la valencia (VBM) y determina la respuesta óptica de baja energía. A partir de $E > 0$ eV inicia la banda de conducción, compuesta principalmente por los orbitales Ti- $3d$, con los subniveles t_{2g} en el borde inferior y e_g a mayores energías. La separación entre el máximo de valencia y el mínimo de conducción determina una brecha directa de $E_g = 2.979$ eV, obtenida de la lectura directa de la estructura de bandas y consistente con la zona sin densidad observable en la DOS total. La ausencia de contribuciones en el intervalo prohibido confirma la pureza electrónica del sistema y su carácter semiconductor ancho y dieléctrico, típico del SrTiO₃ no modificado. El perfil general de la DOS muestra que la valencia está concentrada en O- $2p$ y que la conducción se origina en Ti- $3d$, sin indicios de estados intermedios ni defectos electrónicos. La marcada separación entre estos conjuntos de bandas explica la baja absorbancia óptica del SrTiO₃ puro en el rango visible (1.6–3.1 eV), coherente con su comportamiento transparente y no fotoactivo. Estos resultados constituyen la referencia electrónica fundamental a partir de la cual se analizan las transformaciones inducidas por los metales de transición (Fe, Co y Ni) en los paneles siguientes.

4.4.2. DOS: SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃

El panel (b) de la Figura 4.7 muestra la densidad total de estados (DOS) del sistema SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃, en el cual la sustitución parcial del catión Ti por Fe provoca una transformación electrónica profunda respecto al SrTiO₃ puro. Todas las curvas se han alineado con el nivel de Fermi en $E - E_F = 0$ eV, y la DOS se ha normalizado para facilitar la comparación con los demás sistemas.

A diferencia del caso puro, en el cual se observaba una zona prohibida limpia, la DOS del sistema modificado con Fe presenta una ocupación apreciable en el entorno de E_F , indicando la aparición de estados $3d$ del Fe dentro del gap original del SrTiO₃. Estos estados, ubicados entre -0.5 y $+0.5$ eV, originan una brecha prácticamente nula ($E_g = 0.001$ eV) y otorgan al material un comportamiento cuasi-metálico o de semiconductor degenerado. En la región de valencia ($E < 0$ eV), la DOS evidencia un ensanchamiento asimétrico entre -6 y 0 eV, donde los orbitales Fe- $3d$ se superponen fuertemente con los O- $2p$. Este acoplamiento genera una hibridación intensa O- $2p$ /Fe- $3d$ que distorsiona el borde de valencia y desplaza el máximo

de densidad hacia el nivel de Fermi. Por su parte, la banda de conducción ($E > 0$ eV), dominada originalmente por los estados Ti-3d, se ve parcialmente invadida por picos de densidad asociados a Fe-3d, lo que evidencia una redistribución electrónica entre ambas especies metálicas.

El resultado es una pérdida casi total de la zona prohibida, con un nivel de Fermi que se posiciona dentro de una región de densidad finita. Esta característica indica que los electrones del Fe introducen niveles de donador que facilitan el transporte y reducen drásticamente la energía requerida para la excitación electrónica. En otras palabras, la sustitución de Ti por Fe convierte al SrTiO₃ en un conductor débil o semiconductor degenerado, dependiendo del grado de ocupación de los orbitales 3d del Fe. Desde el punto de vista físico-químico, esta evolución se explica por la parcial reducción del Ti⁴⁺ a Ti³⁺ y la coexistencia de estados Fe³⁺/Fe²⁺, que favorecen una transferencia de carga intrabanda a través de los enlaces Fe-O-Ti. En consecuencia, se obtiene una estructura electrónica donde los estados Fe-3d actúan como puente entre las bandas de valencia y conducción, incrementando la conductividad y habilitando transiciones ópticas de muy baja energía en el rango del infrarrojo cercano. En síntesis, la DOS del SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃ evidencia un colapso de la brecha ($E_g = 0.001$ eV) y un desplazamiento del nivel de Fermi hacia una región densamente ocupada, atribuidos a la aparición de estados 3d del Fe dentro del gap. Este comportamiento marca una transición desde el carácter aislante del SrTiO₃ puro hacia un régimen conductor o cuasi-metálico, que explica el incremento sustancial de la absorción óptica en el visible y el comportamiento fotoactivo más intenso observado en este sistema.

Finalmente DOS calculada con dos.x y proyectada con projwfc.x para SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃. Las curvas se alinearon a $E - E_F = 0$ eV. La aparición de estados Fe-3d en el entorno de Fermi suprime la brecha electrónica ($E_g = 0.001$ eV), confirmando al sistema un comportamiento cuasi-metálico. La hibridación O-2p/Fe-3d es responsable del colapso del gap y de la activación fotoelectrónica observada en el rango visible.

4.4.3. DOS: SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃

El panel (c) de la Figura 4.7 muestra la densidad total de estados (DOS) correspondiente al sistema SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃, donde la sustitución parcial del catión Ti por Co produce una reorganización electrónica intermedia entre los casos del Fe y del Ni. El nivel de Fermi se ha fijado en $E - E_F = 0$ eV, y las curvas han sido suavizadas para resaltar la distribución de densidad cercana al borde de valencia y al inicio de la conducción. El comportamiento

general revela una brecha electrónica de $E_g = 1.825$ eV, lo que evidencia una recuperación parcial del carácter semiconductor tras la drástica reducción de la brecha en el sistema con Fe.

En la región de valencia profunda (aproximadamente entre -18 y -15 eV), los picos observados corresponden principalmente a los orbitales s del Sr y del O, que continúan desempeñando un papel estructural. Por encima de esta zona, entre -6 y 0 eV, la valencia está dominada por los orbitales $O-2p$ con una contribución perceptible de $Co-3d$, especialmente en los niveles próximos al Fermi. Estos estados híbridos $O-2p/Co-3d$ se extienden hasta el límite superior de la valencia, indicando una interacción covalente moderada que tiende a ensanchar el VBM y a desplazar parte de la densidad hacia el nivel de Fermi, sin llegar a colmar la zona prohibida.

En la banda de conducción ($E > 0$ eV), los estados $Ti-3d$ continúan definiendo el borde inferior (CBM), aunque se aprecia una reducción de intensidad en los picos más próximos al Fermi debido a la competencia con los estados $3d$ del Co. Esta redistribución refleja un acoplamiento $O-2p/Co-3d/Ti-3d$ que favorece una compresión de la brecha sin eliminarla completamente. El resultado es una DOS más continua alrededor de E_F pero aún con una zona de baja densidad que delimita un gap indirecto de tamaño medio. El análisis conjunto de la valencia y la conducción muestra que la incorporación del Co provoca un equilibrio entre localización y delocalización de carga: los estados $Co-3d$ se sitúan preferentemente en la parte superior de la valencia y se solapan parcialmente con los $O-2p$, mientras que los $Ti-3d$ conservan el control sobre la conducción. Este balance orbital explica la restauración parcial del gap respecto al sistema con Fe, así como la aparición de una absorción óptica moderada en el rango visible ($1.6-3.1$ eV). Desde un punto de vista físico-químico, el Co tiende a adoptar un estado mixto Co^{3+}/Co^{2+} , lo que introduce una polarización de carga menos intensa que la del Fe, pero suficiente para alterar la estructura local TiO_6 y modificar el campo cristalino. La hibridación resultante mantiene una transición fundamental directa, con un CBM ligeramente desplazado, y una valencia más difusa en torno a E_F . Por ello, el $SrTi_{0.875}Co_{0.125}O_3$ se comporta como un semiconductor de brecha media, con conductividad moderada y capacidad fotoactiva intermedia dentro de la serie analizada.

En síntesis, la DOS total del sistema modificado con Co revela una reorganización electrónica parcial respecto al caso Fe, con una brecha abierta ($E_g = 1.825$ eV), un borde de valencia híbrido $O-2p/Co-3d$, y una conducción dominada por $Ti-3d$. La continuidad de la densidad cerca del nivel de Fermi indica un material semiconductor con tendencia a la activación óptica, en equilibrio entre los extremos aislante (puro) y metálico (Fe).

4.4.4. DOS: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$

El panel (d) de la Figura 4.7 muestra la densidad total de estados (DOS) correspondiente al sistema $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$, en el cual la sustitución parcial del catión Ti por Ni induce una modificación más sutil del espectro electrónico en comparación con los casos anteriores. El nivel de Fermi se ha tomado como referencia en $E - E_F = 0$ eV, y las curvas se han normalizado para facilitar la comparación directa con los demás sistemas de la serie. El cálculo revela una brecha electrónica de $E_g = 0.221$ eV, valor que indica un comportamiento semiconductor débil o semimetálico, con una densidad finita en el entorno inmediato del Fermi.

En la región de valencia profunda (aproximadamente entre -18 y -15 eV), la DOS conserva picos característicos de los orbitales s del Sr y del O, asociados a estados fuertemente ligados y estructurales. En la banda de valencia intermedia (-6 a 0 eV), la contribución dominante continúa siendo de los orbitales O- $2p$, aunque con una superposición parcial de estados Ni- $3d$, especialmente entre -2 y 0 eV. Esta hibridación O- $2p$ /Ni- $3d$ es menos intensa que la observada para el Co, pero suficiente para distorsionar ligeramente el borde de valencia y desplazar una pequeña fracción de densidad hacia el nivel de Fermi. En la banda de conducción ($E > 0$ eV), los estados Ti- $3d$ mantienen la predominancia, aunque se aprecia una presencia adicional de componentes Ni- $3d$ localizadas en la base del CBM. Estos estados actúan como puentes de hibridación débil, facilitando la transferencia parcial de carga entre los niveles O- $2p$ y Ti- $3d$. El resultado es una reducción drástica de la brecha con respecto al caso puro ($E_g = 2.979$ eV), pero sin llegar a la degeneración metálica del sistema modificado con Fe.

La DOS total presenta una distribución suavizada y continua en torno al nivel de Fermi, lo que sugiere la existencia de una pequeña densidad residual de portadores, coherente con un sistema en el límite entre semiconductor y metal degenerado. Esta ligera conductividad de fondo se atribuye a la presencia de niveles $3d$ parcialmente ocupados del Ni que intersectan el borde superior de la valencia, otorgando al material un carácter semimetálico débil. En consecuencia, el $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$ puede considerarse como un sistema electrónicamente estabilizado, con una brecha estrecha y transiciones ópticas de baja energía activadas en el infrarrojo cercano. Desde el punto de vista químico, la sustitución de Ti^{4+} por Ni^{2+} origina una reorganización de carga compensatoria en la red, favoreciendo configuraciones mixtas $\text{Ni}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ y una hibridación O- $2p$ /Ni- $3d$ de menor intensidad. Ello explica la menor densidad en la región de E_F y la tendencia del sistema a recuperar una brecha parcial. Así, el Ni actúa como un modificador estabilizador, moderando la delocalización electrónica introducida por

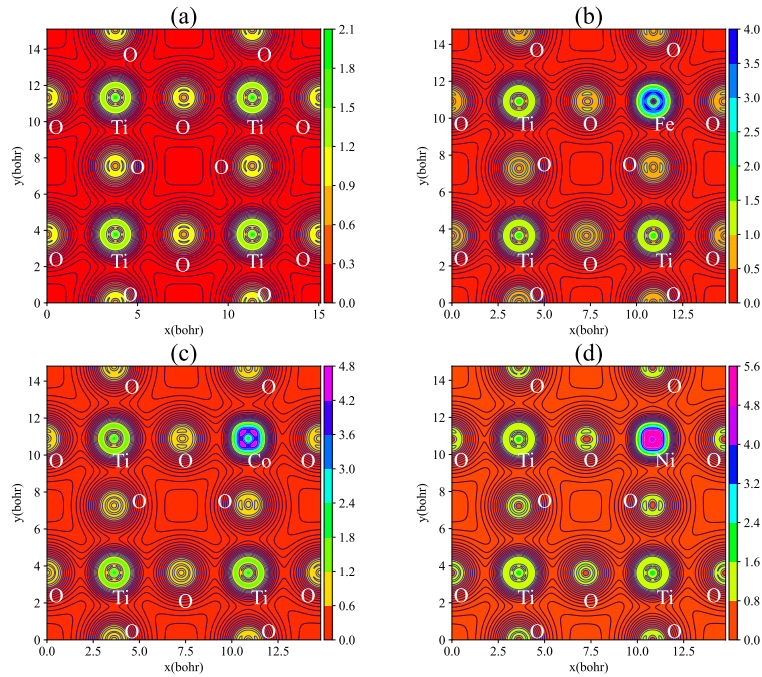
Fe y Co, y devolviendo al sistema un comportamiento más ordenado y estructuralmente coherente.

finalmente, la DOS del $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$ exhibe una brecha estrecha de $E_g = 0.221$ eV y una leve densidad en el entorno del Fermi, indicando un sistema semiconductor débil, pero aún con carácter no metálico. El perfil obtenido confirma la tendencia evolutiva de la serie: el Fe induce la completa degeneración del gap, el Co lo reabre parcialmente, y el Ni estabiliza el espectro electrónico en una fase intermedia con transiciones ópticas de baja energía pero con mayor pureza estructural.

4.5. Densidad de carga

Figura 4.8

Mapas de densidad de carga de SrTiO_3 y sus modificaciones con metales de transición: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, (c) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$ y (d) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$.



Nota. Los mapas representan la densidad de carga electrónica proyectada en el plano cristalográfico (001) para SrTiO_3 puro y modificado con metales de transición (Fe, Co y Ni).

4.5.1. Densidad de carga SrTiO_3 puro.

El panel (a) de la Figura 4.8 muestra la densidad electrónica total del SrTiO_3 puro, postprocesada con `pp.x` a partir de la densidad autoconsistente (`plot_num=0`) y proyectada sobre un plano (001) de coordenada fraccionaria fija $z = 0.747410524$. El plano se definió con `iflag=2` y vectores directores $\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0)$ y $\mathbf{e}_2 = (0, 0.999998355462, 0)$, es decir, paralelo a los ejes cristalográficos $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$, con una malla de alta resolución ($n_x = n_y = 600$) y salida `gnuplot` (`output_format=7`). Esta sección del espacio cristalino corta una capa intermedia entre los planos atómicos principales y permite visualizar con nitidez los gradientes de $\rho(\mathbf{r})$ en los enlaces Ti–O dentro de la perovskita cúbica ($Pm\bar{3}m$).

El mapa revela máximos de densidad localizados en las vecindades de los aniones O^{2-} , con contornos isodensidad que se extienden hacia los cationes Ti^{4+} en dirección de los enlaces, reflejando la hibridación $\text{O}-2p/\text{Ti}-3d$ característica de los octaedros TiO_6 . La forma alargada y la continuidad de los contornos entre Ti y O evidencian el carácter iónico-covalente del enlace Ti–O, en plena concordancia con la separación orbital observada en la LDOS y la estructura de bandas (valencia $\text{O}-2p$, conducción $\text{Ti}-3d$). En contraste, alrededor de los sitios de Sr^{2+} la densidad aparece más baja y cuasi-isotrópica, sin direccionalidad marcada de enlace, lo que confirma su rol iónico y estructural en la red: el Sr estabiliza el armazón perovskita sin participar de forma relevante en los estados cercanos al nivel de Fermi. Las regiones intersticiales del plano muestran densidades bajas y homogéneas, compatibles con un aislante/semiconductor ancho y ausencia de acumulaciones no-enlazantes. Un corte lineal de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de un eje Ti–O proyectado dentro del plano (001) muestra el desplazamiento del centro de carga hacia el oxígeno, confirmando transferencia parcial de carga $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ y reforzando la interpretación de enlaces mixtos. Este patrón explica el alto carácter dieléctrico del SrTiO_3 y es coherente con su brecha ancha ($E_g = 2.979$ eV) y la transparencia en visible reportadas previamente.

4.5.2. Densidad de carga: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$.

El panel (b) de la Figura 4.8 presenta la densidad electrónica total del sistema modificado $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, obtenida mediante el postprocesamiento de la densidad autoconsistente con el módulo `pp.x`, proyectada sobre el plano cristalográfico (001) a la coordenada fraccionaria $z = 0.747410524$. La sustitución parcial de Ti por Fe altera de manera evidente la distribución de carga respecto al SrTiO_3 puro, generando un patrón de asimetría en las regiones cercanas a los sitios del Fe y a los oxígenos vecinos.

La densidad muestra un incremento notable en los contornos próximos a los centros Fe–O, donde la acumulación de carga es más extendida y menos simétrica que en los enlaces Ti–O del sistema base. Esta redistribución refleja la fuerte hibridación entre los orbitales Fe–3*d* y O–2*p*, que conduce a una transferencia de carga parcial Fe → O y a la formación de enlaces más polarizados. En comparación con el SrTiO₃ puro, las isosuperficies de densidad en el entorno del Fe se observan más difusas, lo que sugiere una delocalización electrónica mayor y un debilitamiento de la simetría cúbica local. Las regiones de baja densidad entre los octaedros FeO₆ y TiO₆ se vuelven menos uniformes, lo que indica la presencia de gradientes de carga asociados con la diferencia de electronegatividad entre Fe y Ti. En particular, la ligera transferencia de carga hacia los oxígenos próximos a Fe genera un aumento de densidad en los enlaces Fe–O, mientras que las zonas de los Ti–O vecinos mantienen contornos más definidos. Este patrón mixto, con regiones de concentración y depleción alternadas, confirma la ruptura parcial de la simetría electrónica y la aparición de heterogeneidad en la red cristalina. El resultado global es una redistribución de $\rho(\mathbf{r})$ que se asocia con el colapso del gap observado en la estructura de bandas ($E_g = 0.001$ eV), donde los estados Fe–3*d* parcialmente ocupados invaden el entorno del nivel de Fermi. La presencia de densidad finita en zonas intersticiales indica la existencia de electrones itinerantes, característicos de un sistema con comportamiento cuasi–metálico. La topología de carga sugiere además la coexistencia de configuraciones mixtas Fe³⁺/Fe²⁺ y una redistribución de carga hacia los oxígenos más próximos, lo que contribuye a la activación fotoelectrónica en el visible y a la pérdida parcial de simetría cúbica ideal.

En síntesis, el mapa de densidad de SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃ evidencia la aparición de zonas localizadas de acumulación y delocalización electrónica en torno al Fe, indicando la formación de enlaces Fe–O más covalentes y menos direccionales que los Ti–O originales. Esta redistribución de carga explica tanto la reducción extrema de la brecha electrónica como el incremento de la absorción óptica en la región visible, coherentes con el carácter fotoactivo observado en este sistema.

4.5.3. Densidad de carga: SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃.

El panel (c) de la Figura 4.8 muestra la densidad electrónica total del sistema SrTi_{0.875}Co_{0.125}O₃, obtenida mediante pp. x y representada como corte bidimensional en el plano (001), con coordenada fraccionaria fija $z = 0.747410524$. La sustitución parcial de Ti por Co modifica de forma apreciable la distribución espacial de $\rho(\mathbf{r})$ en torno a los octaedros de oxígeno, generando contornos de isodensidad más extensos sobre los enlaces Co–O y

un ligero enriquecimiento de carga en la vecindad inmediata del Co. Este patrón indica una hibridación O-2*p*/Co-3*d* de intensidad moderada que, aunque no colapsa la zona prohibida, desplaza parte de la densidad hacia el borde superior de la valencia en comparación con el SrTiO₃ puro. En contraste, los enlaces Ti-O vecinos conservan contornos más definidos y simétricos, coherentes con un papel aún dominante de Ti-3*d* en el inicio de la conducción. Las regiones intersticiales mantienen valores bajos y continuos de densidad, sin acumulaciones no enlazantes, lo que concuerda con un carácter semiconductor con brecha abierta.

El mapa sugiere que el Co ocupa posiciones de la subred B con coordinación octaédrica CoO₆, introduciendo una redistribución local de carga que rompe parcialmente la equivalencia entre enlaces metal-oxígeno en el plano. La anisotropía moderada de los contornos sobre Co-O, junto con la persistencia de contornos compactos en Ti-O, resulta consistente con una reducción parcial de la brecha y con una movilidad de portadores que permanece finita pero no degenerada. Este escenario concuerda con la estructura de bandas y la DOS total calculadas para este sistema, donde se observa una brecha directa de $E_g = 1.825$ eV, así como con el incremento moderado de la absorción óptica en la ventana visible (1.6–3.1 eV) frente al caso puro y por debajo de la intensidad registrada para el sistema con Fe.

4.5.4. Densidad de carga: SrTi_{0.875}Ni_{0.125}O₃

El panel (d) de la Figura 4.8 muestra la densidad electrónica total del sistema SrTi_{0.875}Ni_{0.125}O₃, obtenida con pp.x como corte bidimensional en el plano (001) a coordenada fraccionaria fija $z = 0.75$ (archivo rho_z075.dat). La sustitución parcial de Ti por Ni produce una redistribución de $\rho(\mathbf{r})$ más sutil que en los casos con Fe y Co: los contornos de isodensidad alrededor de los enlaces Ni-O aparecen algo más compactos y ligeramente menos extendidos, con un gradiente que se concentra preferentemente hacia los oxígenos vecinos. Este patrón sugiere una hibridación O-2*p*/Ni-3*d* comparativamente más débil, que limita la delocalización electrónica en torno al Ni y preserva la uniformidad de fondo en el plano de corte. En las vecindades de Ti se mantienen contornos definidos, compatibles con su rol en el inicio de la conducción, mientras que las regiones próximas a Sr conservan una distribución cuasi isotrópica de baja densidad. El espacio intersticial exhibe valores pequeños y continuos sin núcleos de acumulación no enlazante, coherentes con un régimen semiconductor débil.

La morfología de $\rho(\mathbf{r})$ en este caso es consistente con una brecha directa estrecha ($E_g = 0.221$ eV) y con la menor intensidad de mezcla O-2*p*/Ni-3*d* respecto a Co. La

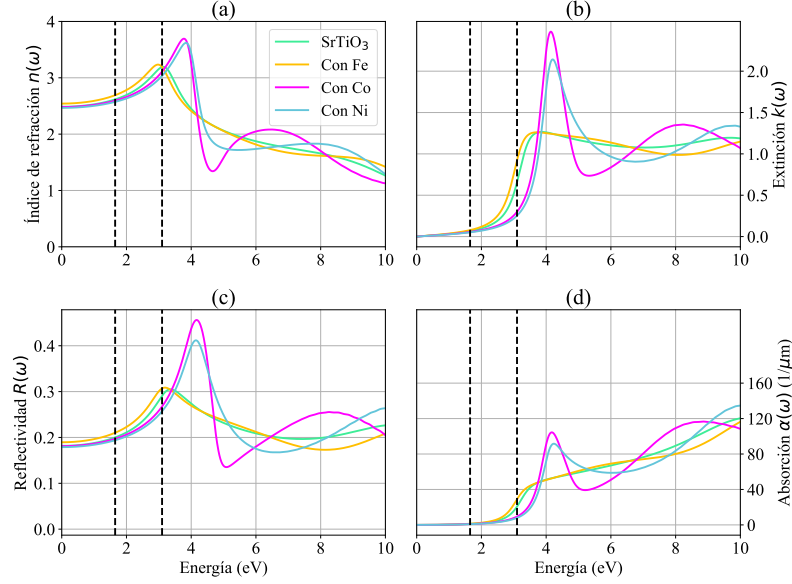
relativa compactación de contornos en enlaces Ni–O, junto con la persistencia de contornos regulares en Ti–O, sugiere una transferencia de carga moderada hacia oxígeno y una menor perturbación del campo cristalino local. En términos químico–electrónicos, el reemplazo $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ implica compensación de carga en el entorno, con aparición de Ti^{3+} cercanos y una estabilización electrónica que se traduce en una distribución de densidad ordenada y en la recuperación parcial del intervalo prohibido frente al colapso observado con Fe. El resultado global es un mapa de carga que refleja un sistema con brecha pequeña pero no colapsada, y una respuesta óptica atenuada respecto a los modificados con Fe y Co, en concordancia con la tendencia sistemática de la serie.

4.6. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del sistema SrTiO_3 fueron evaluadas utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT), para lo cual realizamos primero un cálculo `scf` para el sistema optimizado, luego realizamos un calculo `turbo_eels.x` que implementa la teoría TDDFT usando los datos de las funciones de onda y niveles de energía previamente calculadas en el cálculo `scf`, finalmente se extrae los datos de la función dieléctrica utilizando `turbo_spectrum.x` del paquete Quantum ESPRESSO, que nos muestra los resultados de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, datos a partir de las cuales se derivaron los principales parámetros ópticos: índice de refracción $n(\omega)$, coeficiente de extinción $k(\omega)$, reflectividad espectral $R(\omega)$ y coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$.

Figura 4.9

Propiedades ópticas del SrTiO₃: (a) Índice de refracción $n(\omega)$, (b) Coeficiente de extinción $k(\omega)$ (c) Reflectividad $R(\omega)$ y (d) Coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$.



Nota. Las propiedades ópticas simuladas corresponden al SrTiO₃ puro y los modificados con Fe, Co y Ni obtenidas mediante cálculos de TDDFT implementados en *Quantum ESPRESSO*.

4.6.1. Propiedades ópticas: SrTiO₃ puro

En la Figura 4.9, los paneles (a)–(d) presentan las propiedades ópticas calculadas del SrTiO₃ puro en el rango de 0–10 eV, obtenidas a partir de los espectros dieléctricos derivados del cálculo TDDFT. En esta sección se describen de manera detallada los comportamientos del índice de refracción $n(\omega)$, el coeficiente de extinción $k(\omega)$, la reflectividad $R(\omega)$ y el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$.

En el panel (a) se muestra el índice de refracción $n(\omega)$. A bajas energías ($E < 1.6$ eV), el índice de refracción se mantiene prácticamente constante alrededor de $n = 2.6$, caracterizando al SrTiO₃ como un dieléctrico típico con respuesta óptica estable en el infrarrojo cercano. Dentro del rango visible (1.6–3.1 eV), $n(\omega)$ se conserva relativamente uniforme entre 2.6 y 3.1, con un promedio $\bar{n} = 2.85$, lo que denota un comportamiento casi no dispersivo y una alta transparencia en esta región. A partir de 3.0 eV se observa un incremento progresivo que alcanza el máximo $n_{\text{max}} = 3.191$ en 3.1 eV, energía correspondiente al borde superior

del visible. Este aumento está relacionado con la activación de transiciones electrónicas interbanda $O\ 2p \rightarrow Ti\ 3d$, que aumentan la polarizabilidad electrónica del medio. A energías superiores a 3.2 eV el índice presenta ligeras variaciones y posteriormente decrece lentamente hasta 10 eV, reflejando la reducción de la respuesta dieléctrica conforme las excitaciones se desplazan hacia el ultravioleta.

El Coeficiente de extinción $k(\omega)$ se visualiza en el panel (b). En el intervalo visible, los valores de $k(\omega)$ son muy bajos (inferiores a 0.07), confirmando la ausencia de absorción significativa en esta región. En 1.6 eV se tiene $k = 0.063$, y a 3.1 eV aumenta hasta $k = 0.657$, indicando el inicio de absorción óptica cerca del borde UV. Este incremento refleja el crecimiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica, $\varepsilon_2(\omega)$, vinculada a las pérdidas ópticas del sistema. Por encima de 3.2 eV, $k(\omega)$ se eleva abruptamente, alcanzando su máximo global en torno a 3.9 eV, antes de estabilizarse en la región de 5–8 eV, donde predominan las transiciones interbanda de mayor energía.

La reflectividad $R(\omega)$ esta mostrada en el panel (c). La reflectividad se mantiene baja y prácticamente constante en la región visible, con un promedio $\bar{R} = 0.25$. En 1.6 eV, $R = 0.20$, mientras que en 3.1 eV asciende a $R = 0.29$, mostrando una variación suave. Este comportamiento indica que, en el visible, la mayoría de la radiación incidente es transmitida y solo una pequeña fracción se refleja. A energías mayores de 3.2 eV, $R(\omega)$ crece paulatinamente hasta alcanzar $R_{\max} = 0.305$ cerca de 3.4 eV, valor que coincide con la aparición del pico de absorción ultravioleta. A energías más altas, el aumento de R está asociado a la excitación de estados electrónicos adicionales que incrementan la densidad óptica del material.

En el panel (d) se muestra el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$. El coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ es prácticamente nulo por debajo de 3.0 eV, lo que evidencia la transparencia del $SrTiO_3$ en el visible. En este rango, el valor promedio es $\bar{\alpha} = 5.7 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$, confirmando la ausencia de procesos ópticamente activos. A 3.1 eV se registra un aumento abrupto hasta $\alpha_{\max} = 2.06 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$, que marca el inicio de la absorción intensa. Este valor corresponde a la transición hacia el ultravioleta cercano, donde el material se vuelve ópticamente activo. Fuera de la región visible, el máximo global se alcanza a 27.0 eV con $\alpha_{\text{global}} = 2.08 \times 10^6\text{ cm}^{-1}$, asociado a excitaciones interbanda profundas ($O\ 2p \rightarrow Ti\ 3d$) características del $SrTiO_3$. En conjunto, este comportamiento confirma que el $SrTiO_3$ puro presenta una respuesta óptica eminentemente transparente en el visible, con absorción relevante únicamente a partir del umbral de 3.1 eV, lo cual restringe su eficiencia en aplicaciones fotoactivas bajo radiación solar.

4.6.2. Propiedades ópticas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$

En el panel (a) se representa el índice de refracción $n(\omega)$. En el rango visible (1.6–3.1 eV), $n(\omega)$ se mantiene próximo a los valores del sistema puro, con un crecimiento suave hacia el borde alto del visible. En 1.6 eV se obtiene $n = 2.680$, mientras que en 3.1 eV se registra $n = 3.191$, prácticamente idéntico al valor del puro en ese punto ($n = 3.191$). El máximo dentro de 0–10 eV se presenta en $E = 2.98$ eV con $n_{\text{max}} = 3.234$, indicando un leve realce de la densidad óptica en la vecindad del visible. El desplazamiento energético del pico respecto al sistema puro es $\Delta E = -0.12$ eV (de 3.10 a 2.98 eV), lo que corresponde a un corrimiento rojo de -3.9% . En términos de magnitud, el valor máximo de n aumenta de 3.191 (puro) a 3.234 (Fe), equivalente a un incremento relativo de $+1.3\%$. Este comportamiento sugiere que la presencia del Fe incrementa ligeramente la polarizabilidad electrónica cercana al umbral de absorción, sin alterar de manera sustancial la respuesta óptica del SrTiO_3 .

En el panel (b) se observa el coeficiente de extinción $k(\omega)$. El modificante Fe induce un aumento notable en esta propiedad dentro del visible. En 1.6 eV se obtiene $k = 0.0737$ (puro: 0.0631), mientras que en 3.1 eV el valor asciende a $k = 0.922$ (puro: 0.657), representando incrementos relativos de $+16.8\%$ y $+40.4\%$, respectivamente. El máximo global dentro de 0–10 eV se localiza en $E = 3.72$ eV con $k_{\text{max}} = 1.261$. En cuanto al desplazamiento energético, el pico visible de k se mantiene en 3.10 eV, por lo que $\Delta E = 0$ eV; sin embargo, la *magnitud* del pico se incrementa aproximadamente $+40\%$, reflejando una mayor absorción asociada a la parte imaginaria de la permitividad $\varepsilon_2(\omega)$.

El panel (c) muestra la reflectividad $R(\omega)$. En la región visible, R se mantiene baja pero presenta un incremento respecto al sistema puro. En 1.6 eV se obtiene $R = 0.209$ (puro: 0.199) y en 3.1 eV $R = 0.307$ (puro: 0.291), lo que representa aumentos del orden de $+5.0\%$ y $+5.5\%$, respectivamente. El máximo dentro de 0–10 eV se registra en $E = 3.19$ eV con $R_{\text{max}} = 0.309$, mientras que el desplazamiento del pico en el visible es despreciable ($\Delta E = 0.00$ eV). El incremento moderado de R refleja una mayor reflectancia superficial inducida por el Fe, aunque el sistema sigue siendo predominantemente transmisivo en la ventana visible.

Finalmente, el panel (d) representa el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$. El efecto del Fe resulta particularmente notorio en esta propiedad. En 1.6 eV se obtiene $\alpha = 1.19 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (puro: $1.02 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $+16.8\%$), y en 3.1 eV aumenta hasta $\alpha = 2.90 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (puro: $2.06 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $+40.3\%$). El máximo visible coincide con el del sistema puro en 3.10 eV, por lo que $\Delta E = 0.00$ eV, pero con una *magnitud del pico aumentada en $+40\%$* . Estos resultados indican que la incorporación de Fe intensifica las transiciones ópticas interbanda sin modificar

el umbral de absorción. En consecuencia, $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ presenta una mayor absorción en el visible, conservando el mismo borde de transición óptica que el SrTiO_3 puro, lo que lo convierte en el mejor candidato fotoactivo entre los sistemas estudiados.

4.6.3. Propiedades ópticas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$

En el panel (a) se representa el índice de refracción $n(\omega)$. Dentro del rango visible (1.6–3.1 eV), $n(\omega)$ presenta valores cercanos al sistema puro, aunque con una ligera disminución general. En 1.6 eV se obtiene $n = 2.587$, mientras que en 3.1 eV alcanza $n = 3.110$ (puro: 3.191), lo que corresponde a una disminución de aproximadamente -2.5% respecto al valor del SrTiO_3 puro. El máximo dentro de 0–10 eV se localiza en $E = 3.78$ eV con $n_{\text{max}} = 3.694$. El pico visible se mantiene en la misma energía que el del sistema puro ($\Delta E = 0.00$ eV), sin corrimiento espectral apreciable. En conjunto, la modificación con Co no altera significativamente la dispersión óptica, pero reduce levemente la densidad óptica efectiva en el visible.

En el panel (b) se muestra el coeficiente de extinción $k(\omega)$. El comportamiento de k indica una menor absorción en comparación con el sistema puro y con el modificado con Fe. En 1.6 eV se tiene $k = 0.0529$ (puro: 0.0631) y en 3.1 eV $k = 0.299$ (puro: 0.657), lo que implica reducciones de -16.2% y -54.5% , respectivamente. El pico máximo dentro de 0–10 eV se observa en $E = 4.14$ eV con $k_{\text{max}} = 2.477$. En el rango visible, el pico permanece en la misma posición energética ($\Delta E = 0.00$ eV), pero su magnitud disminuye aproximadamente -54% . Este comportamiento evidencia que la incorporación de Co reduce la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, atenuando las pérdidas ópticas en el visible.

El panel (c) presenta la reflectividad $R(\omega)$. Dentro de la región visible, R conserva una forma similar a la del sistema puro, aunque con una leve reducción. En 1.6 eV se obtiene $R = 0.196$ (puro: 0.199) y en 3.1 eV $R = 0.267$ (puro: 0.291), lo que representa disminuciones de -1.5% y -8.2% , respectivamente. El máximo de reflectividad en el intervalo 0–10 eV ocurre en $E = 4.17$ eV con $R_{\text{max}} = 0.456$. No se observa desplazamiento energético apreciable ($\Delta E = 0.00$ eV) en el rango visible, aunque la reducción en magnitud confirma una menor reflectividad superficial atribuida al efecto del Co en la estructura electrónica del material.

Finalmente, el panel (d) muestra el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$. Este parámetro exhibe valores más bajos en comparación con el sistema puro. En 1.6 eV se obtiene $\alpha = 8.59 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (puro: $1.02 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), mientras que en 3.1 eV el valor alcanza $\alpha = 9.40 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (puro: $2.06 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), lo que representa una reducción de

aproximadamente -16.4% en el borde inferior y -54.4% en el borde superior del visible. El máximo dentro de $0-10$ eV se encuentra en $E = 3.10$ eV, coincidiendo con la posición del puro ($\Delta E = 0.00$ eV), pero con una magnitud de pico significativamente menor (-54%). Por lo tanto, la sustitución de Ti por Co produce un efecto amortiguador en la absorción visible, reduciendo la intensidad de las transiciones ópticas y desplazando parcialmente la respuesta hacia energías más altas.

En conjunto, $\text{SrTi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$ mantiene una estructura dieléctrica similar a la del SrTiO_3 puro, pero con menores pérdidas ópticas y menor absorción en el visible. Este comportamiento sugiere que el Co actúa principalmente reduciendo la densidad de estados disponibles para transiciones ópticas de baja energía, disminuyendo así la respuesta fotoactiva del sistema en comparación con el dopante Fe.

4.6.4. Propiedades ópticas: $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$

En el panel (a) se representa el índice de refracción $n(\omega)$. Dentro del rango visible ($1.6-3.1$ eV), $n(\omega)$ muestra una ligera disminución respecto al SrTiO_3 puro. En 1.6 eV se obtiene $n = 2.565$, y en 3.1 eV alcanza $n = 3.034$ (puro: 3.191), lo que implica una reducción de aproximadamente -4.9% . El valor máximo dentro de $0-10$ eV se localiza en $E = 3.84$ eV con $n_{\text{max}} = 3.619$. El pico visible se mantiene en la misma energía que en el sistema puro ($\Delta E = 0.00$ eV), sin corrimiento espectral apreciable. Por tanto, la incorporación de Ni mantiene la respuesta dieléctrica general, aunque con una leve disminución del índice medio, sugiriendo una menor polarizabilidad en la región visible.

En el panel (b) se observa el coeficiente de extinción $k(\omega)$. El sistema con Ni presenta valores de $k(\omega)$ menores que los del sistema puro, indicando una menor capacidad de absorción óptica. En 1.6 eV se tiene $k = 0.0489$ (puro: 0.0631) y en 3.1 eV $k = 0.253$ (puro: 0.657), lo que representa reducciones relativas de -22.5% y -61.5% , respectivamente. El máximo dentro de $0-10$ eV se encuentra en $E = 4.20$ eV con $k_{\text{max}} = 2.142$. En el rango visible, el pico conserva su posición energética ($\Delta E = 0.00$ eV) pero presenta una disminución de magnitud de aproximadamente -61% . Esto revela que la modificación con Ni reduce drásticamente la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$, disminuyendo las pérdidas ópticas asociadas a transiciones electrónicas de baja energía.

El panel (c) muestra la reflectividad $R(\omega)$. En la región visible, la reflectividad presenta valores ligeramente menores que los del SrTiO_3 puro. En 1.6 eV se obtiene $R = 0.193$ (puro: 0.199) y en 3.1 eV $R = 0.257$ (puro: 0.291), lo que corresponde a disminuciones de -3.0%

y -11.7% , respectivamente. El máximo dentro de $0-10$ eV se registra en $E = 4.15$ eV con $R_{\max} = 0.412$. No se observa desplazamiento energético en el visible ($\Delta E = 0.00$ eV), pero la magnitud reducida confirma un menor grado de reflexión superficial, coherente con la menor densidad óptica observada en $n(\omega)$ y $k(\omega)$.

Finalmente, el panel (d) representa el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$. En este caso, el sistema modificado con Ni exhibe una absorción claramente inferior a la del SrTiO_3 puro. En 1.6 eV se obtiene $\alpha = 7.93 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (puro: $1.02 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, -22.4%) y en 3.1 eV $\alpha = 7.95 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (puro: $2.06 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, -61.5%). El máximo visible coincide con el del sistema puro ($E = 3.10$ eV, $\Delta E = 0.00$ eV), pero la intensidad del pico disminuye en más de 60% . En términos generales, la reducción de $\alpha(\omega)$ y $k(\omega)$ indica que la adición de Ni suprime los canales de transición óptica activa, generando un material más transparente y menos absorbente en el visible.

En conjunto, $\text{SrTi}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_3$ mantiene la misma posición del umbral óptico que el SrTiO_3 puro, pero con una absorción significativamente más débil. Este comportamiento sugiere que el Ni actúa reduciendo la densidad de estados disponibles para las transiciones electrónicas de baja energía, desplazando parcialmente la respuesta óptica hacia energías más altas y disminuyendo su efectividad fotoactiva en la región visible.

Tabla 4.4

Comparación de propiedades ópticas en la región visible (1.6–3.1 eV) para SrTiO₃ puro y modificado con metales de transición.

Sistema	Borde óptico (eV)	Absorción en el visible	Reflectividad (R)	Cobertura espectral
SrTiO ₃ (puro)	> 3.0	Nula	0.10–0.18	Transparente; absorción en UV
SrTi _{0.875} Fe _{0.125} O ₃	2.0	Alta	0.10–0.18	Predominio en región roja y parte del rango visible
SrTi _{0.875} Co _{0.125} O ₃	1.8–2.0	Moderada	0.10–0.20	Cobertura parcial del espectro visible
SrTi _{0.875} Ni _{0.125} O ₃	1.2–1.5	Limitada en visible; incremento hacia NIR	0.15–0.25	Transición al visible bajo y extensión hacia NIR

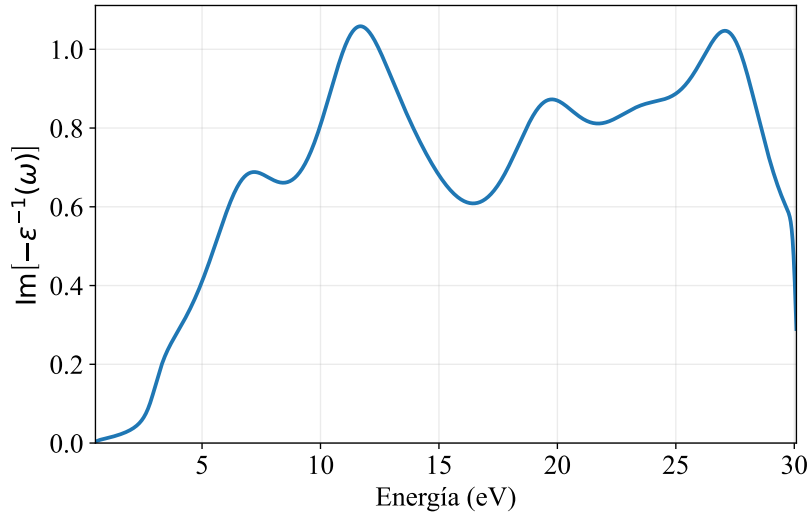
Nota. Los valores corresponden a los resultados obtenidos en esta tesis mediante cálculos de primeras principios (DFT+*U* y TDDFT) y muestran cómo la incorporación de metales de transición modifica la respuesta óptica del SrTiO₃ en la región visible.

4.6.5. Espectros de pérdida de energía de electrones (EELS)

EELS: SrTiO₃ puro

Figura 4.10

Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ puro calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal ubicado en 11.68 eV corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico), característica del material.



Nota. El espectro EELS fue obtenido a partir de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, calculada mediante TDDFT. La función de pérdida se evaluó como $L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$, empleando el promedio isotrópico $\varepsilon_{\text{avg}}(\omega) = \frac{2\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3}$. El máximo observado se asocia a una resonancia plasmónica, la cual ocurre cuando $\varepsilon_1(\omega) = 0$ y $\varepsilon_2(\omega)$ es finito. Cabe destacar que estas excitaciones se localizan en la región ultravioleta, por lo que no corresponden a procesos de absorción en el rango visible, sino a la dinámica electrónica colectiva del sistema.

El espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ puro fue obtenido a partir de la función dieléctrica compleja en el límite óptico ($q \rightarrow 0$), empleando los datos de $\varepsilon_1(\omega)$ y $\varepsilon_2(\omega)$ calculados mediante TDDFT. Considerando la naturaleza cúbica del sistema, se utilizó el promedio isotrópico de la función dieléctrica, definido como:

$$\varepsilon_{\text{avg}}(\omega) = \frac{2\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3}. \quad (4.4)$$

A partir de esta expresión, la función de pérdida se evaluó como:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (4.5)$$

El espectro EELS resultante presenta un máximo bien definido localizado en $E_p = 11.68$ eV, con una intensidad máxima de $L_{\text{máx}} = 1.06$. Este pico corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia, identificada como un plasmón volumétrico característico del material.

Desde el punto de vista físico, este máximo ocurre en la región donde la parte real de la función dieléctrica se aproxima a cero ($\varepsilon_1(\omega) = 0$), mientras que la parte imaginaria mantiene un valor finito, condición que define la resonancia plasmónica del sistema. Este comportamiento refleja la respuesta colectiva de la densidad electrónica frente a perturbaciones externas.

En la región de bajas energías ($E < 5$ eV), el espectro presenta intensidades reducidas, lo que indica la ausencia de excitaciones colectivas dominantes y sugiere que la respuesta está gobernada principalmente por transiciones interbanda de baja probabilidad, en concordancia con el amplio gap de energía del SrTiO_3 .

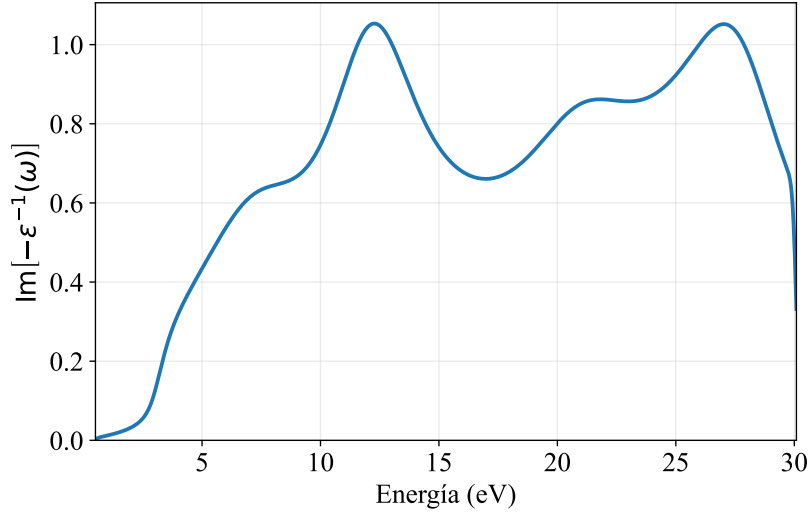
A energías superiores al máximo plasmónico, la intensidad de la función de pérdida decrece progresivamente, evidenciando el amortiguamiento de las excitaciones colectivas y la contribución de transiciones electrónicas hacia estados más profundos.

En conjunto, estos resultados confirman el carácter dieléctrico del SrTiO_3 puro y establecen una referencia clara para el análisis comparativo de los efectos inducidos por la modificación con metales de transición sobre las excitaciones electrónicas colectivas del sistema.

EELS: SrTiO₃ modificado con Fe

Figura 4.11

Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ modificado con Fe, calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal se localiza en 12.27 eV y corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico).



Nota. El espectro EELS fue obtenido a partir de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, calculada mediante TDDFT. La función de pérdida se evaluó como $L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$, utilizando el promedio isotrópico $\varepsilon_{\text{avg}}(\omega) = \frac{2\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3}$. El desplazamiento del pico plasmónico respecto al sistema puro indica una modificación en la respuesta electrónica colectiva asociada a la incorporación de estados 3d del Fe, lo que afecta el apantallamiento dinámico del sistema. Estas excitaciones se localizan en la región ultravioleta, por lo que no corresponden a procesos de absorción en el rango visible.

El espectro EELS del SrTiO₃ modificado con Fe fue calculado siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema puro, empleando el promedio isotrópico de la función dieléctrica y evaluando la función de pérdida en el límite óptico.

El resultado muestra un máximo principal localizado en $E_p = 12.27$ eV, con una intensidad máxima de $L_{\text{máx}} = 1.06$. En comparación con el SrTiO₃ puro, se observa un desplazamiento del pico plasmónico hacia mayores energías, del orden de 0.6 eV.

Este corrimiento energético indica una modificación en la respuesta electrónica colectiva del sistema, atribuible a la incorporación de estados electrónicos asociados a los orbitales 3d del Fe. La presencia de estos estados introduce cambios en la distribución de la densidad

electrónica y en el apantallamiento dinámico, lo que se traduce en un incremento de la frecuencia plasmónica efectiva.

A pesar de este desplazamiento, la intensidad máxima de la función de pérdida se mantiene prácticamente constante en comparación con el sistema puro, lo que sugiere que la naturaleza colectiva de la excitación no se ve significativamente alterada, sino principalmente su posición energética.

En la región de bajas energías, el espectro conserva intensidades reducidas, indicando que la incorporación de Fe no introduce excitaciones colectivas dominantes en este rango energético. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos para la estructura de bandas y la densidad de estados, donde los niveles introducidos por el Fe se localizan principalmente cerca del gap, sin generar una respuesta colectiva significativa a bajas energías.

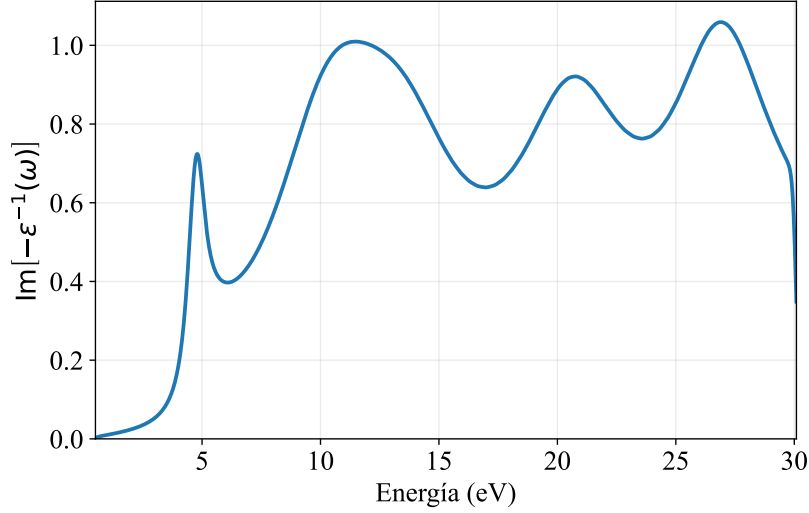
A energías superiores al máximo plasmónico, el espectro presenta un comportamiento decreciente similar al del sistema puro, reflejando el amortiguamiento de las excitaciones electrónicas y la contribución de transiciones interbanda de mayor energía.

En conjunto, los resultados indican que la modificación con Fe induce un desplazamiento moderado del plasmón hacia mayores energías, evidenciando cambios en la dinámica electrónica colectiva sin alterar significativamente la intensidad de la excitación. Este comportamiento sugiere una perturbación electrónica controlada, en la cual los estados $3d$ del Fe modifican la respuesta dieléctrica del sistema sin alterar su carácter fundamental.

EELS: SrTiO₃ modificado con Co

Figura 4.12

Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ modificado con Co, calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal se localiza en 26.90 eV y corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico), evidenciando un desplazamiento significativo respecto al sistema puro.



Nota. El espectro EELS fue obtenido a partir de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, calculada mediante TDDFT. La función de pérdida se evaluó como $L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$, utilizando el promedio isotrópico $\varepsilon_{\text{avg}}(\omega) = \frac{2\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3}$. El notable corrimiento del pico plasmónico hacia energías más altas indica una modificación sustancial en la respuesta electrónica colectiva del sistema, asociada a cambios en la densidad electrónica efectiva y en el apantallamiento dinámico inducidos por los estados 3d del Co. Estas excitaciones se ubican en la región ultravioleta, por lo que no corresponden a procesos de absorción en el rango visible.

El espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ modificado con Co fue obtenido a partir de la función dieléctrica compleja promedio en el límite óptico ($q \rightarrow 0$), siguiendo el mismo procedimiento descrito para los sistemas anteriores.

El resultado muestra un máximo principal claramente definido localizado en $E_p = 26.90$ eV, con una intensidad máxima de $L_{\text{máx}} = 1.06$. Este pico corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia, identificada como un plasmón volumétrico.

En comparación con el SrTiO₃ puro y con los sistemas modificados con Fe y Ni, se observa

un desplazamiento significativo del pico plasmónico hacia energías considerablemente más altas. Este corrimiento energético indica una modificación sustancial en la respuesta electrónica colectiva del sistema, lo cual puede asociarse a cambios importantes en la densidad electrónica efectiva y en el apantallamiento dinámico inducidos por la incorporación del Co en la red cristalina.

Desde el punto de vista físico, el incremento en la energía plasmónica sugiere un aumento en la frecuencia característica de las oscilaciones colectivas de los electrones, lo que refleja una mayor rigidez del sistema frente a perturbaciones externas. Este comportamiento puede estar relacionado con la naturaleza de los orbitales $3d$ del Co y su interacción con los estados electrónicos del material huésped, lo que altera de manera más pronunciada la distribución electrónica en comparación con otros metales de transición considerados.

En la región de bajas energías ($E < 5$ eV), el espectro EELS presenta intensidades reducidas, lo que confirma la ausencia de excitaciones colectivas dominantes en este rango energético. Esto indica que, al igual que en los otros sistemas, las contribuciones en esta región están gobernadas principalmente por transiciones interbanda de baja probabilidad.

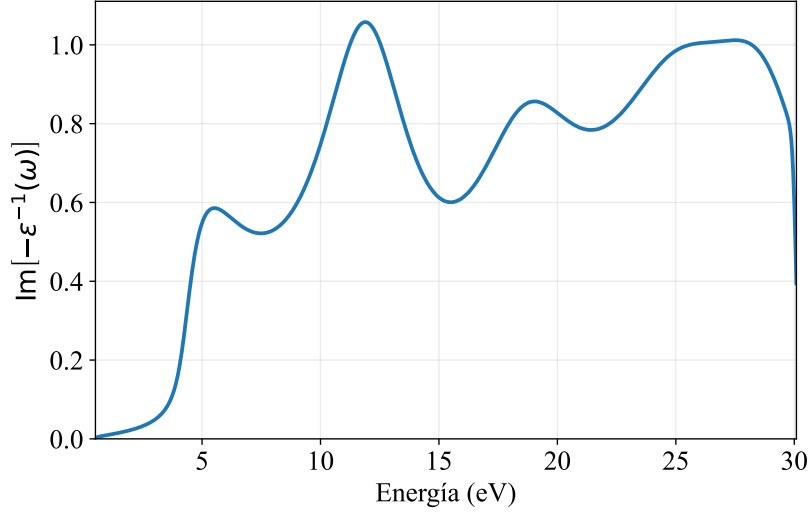
A energías superiores al máximo plasmónico, la intensidad de la función de pérdida decrece progresivamente, evidenciando el amortiguamiento de las excitaciones colectivas y la contribución de transiciones electrónicas hacia estados de mayor energía.

En conjunto, estos resultados indican que la modificación con Co produce el mayor impacto sobre las excitaciones electrónicas colectivas del SrTiO_3 , generando un desplazamiento significativo del plasmón hacia energías más altas y evidenciando una alteración profunda en la dinámica electrónica del sistema.

EELS: SrTiO₃ modificado con Ni

Figura 4.13

Espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ modificado con Ni, calculado en el límite óptico ($q \rightarrow 0$). El máximo principal se localiza en $= 11.89$ eV y corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmón volumétrico), mostrando un leve desplazamiento respecto al sistema puro.



Nota. El espectro EELS fue obtenido a partir de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, calculada mediante TDDFT. La función de pérdida se evaluó como $L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$, utilizando el promedio isotrópico $\varepsilon_{\text{avg}}(\omega) = \frac{2\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3}$. El pequeño corrimiento del pico plasmónico respecto al sistema puro indica una perturbación moderada en la respuesta electrónica colectiva, asociada a la influencia de los estados 3d del Ni sobre la densidad electrónica y el apantallamiento dinámico. Estas excitaciones se ubican en la región ultravioleta, por lo que no corresponden a procesos de absorción en el rango visible.

El espectro EELS del SrTiO₃ modificado con Ni fue calculado a partir del promedio isotrópico de la función dieléctrica compleja en el límite óptico, empleando la misma metodología utilizada para los sistemas previamente analizados.

El espectro presenta un máximo principal bien definido localizado en $E_p = 11.89$ eV, con una intensidad máxima de $L_{\text{máx}} = 1.06$. Este pico corresponde a una excitación colectiva de los electrones de valencia, asociada a un plasmón volumétrico característico del sistema.

En comparación con el SrTiO₃ puro ($E_p = 11.68$ eV), se observa un desplazamiento leve

del pico plasmónico hacia mayores energías, del orden de 0.2 eV. Este pequeño corrimiento indica que la incorporación de Ni introduce una perturbación moderada en la respuesta electrónica colectiva del material.

Desde el punto de vista físico, este comportamiento sugiere que los estados electrónicos asociados a los orbitales $3d$ del Ni generan modificaciones limitadas en la densidad electrónica efectiva y en el apantallamiento dinámico del sistema. A diferencia del caso del Co, donde se observa una alteración significativa, el Ni mantiene en gran medida las características colectivas del material base.

En la región de bajas energías ($E < 5$ eV), el espectro presenta intensidades reducidas, lo que indica la ausencia de excitaciones colectivas dominantes en este rango energético, en concordancia con los resultados obtenidos para los demás sistemas.

A energías superiores al máximo plasmónico, la intensidad de la función de pérdida decrece progresivamente, reflejando el amortiguamiento de las excitaciones electrónicas y la contribución de transiciones interbanda hacia estados de mayor energía.

En conjunto, los resultados muestran que la modificación con Ni produce cambios sutiles en las excitaciones electrónicas colectivas del SrTiO_3 , manteniendo una energía plasmónica cercana a la del sistema puro. Esto sugiere que la influencia del Ni sobre la dinámica electrónica colectiva es más débil en comparación con otros metales de transición como el Co.

Tabla 4.5

Resumen comparativo de los estados intra-gap, la brecha energética y la respuesta óptica de SrTiO₃ puro y modificado con Fe, Co y Ni.

Sistema	Estados intra-gap	Gap electrónico	Valor de gap	Orbital dominante	Absorción óptica
SrTiO ₃ puro	No	Amplio	2.98 eV	O-2p / Ti-3d	UV
SrTiO ₃ :Fe	Moderados	semi metálico	0.001 eV	Fe-3d	Visible parcial
SrTiO ₃ :Co	Altos	Reducido	1.83 eV	Co-3d	Visible
SrTiO ₃ :Ni	Muy altos	Muy reducido	0.22 eV	Ni-3d	Visible ampliado

Nota. Elaboración propia a partir de los cálculos DFT+*U* y TDDFT realizados en esta investigación. Los valores de la brecha energética fueron obtenidos del análisis de la estructura de bandas electrónicas, mientras que la clasificación de la absorción óptica se estableció a partir de los espectros de absorción calculados para cada sistema.

CONCLUSIONES

1. Los cálculos realizados mediante DFT+*U* y TDDFT demostraron que la incorporación de metales de transición (Fe, Co y Ni) modifica significativamente las propiedades electrónicas y ópticas del SrTiO₃, verificando la hipótesis planteada y cumpliendo el objetivo general de la investigación.
2. La modificación con Fe, Co y Ni altera la estructura de bandas e introduce estados electrónicos asociados a orbitales 3d dentro de la brecha prohibida. Como consecuencia, el gap energético disminuye respecto al SrTiO₃ puro, confirmando que la incorporación de estos modificadores influye directamente en la estructura electrónica del material.
3. Los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) presentan variaciones en intensidad y posición de sus resonancias, evidenciando cambios en las excitaciones electrónicas colectivas y en la respuesta dieléctrica del sistema como resultado de la modificación con metales de transición.
4. El índice de refracción y las demás propiedades ópticas calculadas mediante TDDFT muestran una respuesta diferente a la del SrTiO₃ puro, observándose un desplazamiento de la absorción hacia energías menores y una mayor interacción con la región visible del espectro electromagnético.
5. Entre los sistemas estudiados, SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃ presentó la respuesta óptica más favorable, caracterizada por una reducción significativa de la brecha energética, la aparición de estados intra-gap y un incremento de la absorción en la región visible, lo que lo convierte en el sistema más prometedor para aplicaciones fotocatalíticas y optoelectrónicas.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda profundizar en el estudio del sistema $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, dado que presentó la mayor actividad fotoabsorbente en la región visible, lo que lo posiciona como el candidato más prometedor para aplicaciones fotocatalíticas.
- Es conveniente evaluar el efecto de diferentes concentraciones de Fe en la estructura SrTiO_3 , con el fin de determinar el nivel óptimo de modificación que maximice la eficiencia fotoactiva sin comprometer la estabilidad estructural.
- Se sugiere realizar estudios dinámicos mediante el uso de ecuaciones de Bethe-Salpeter (BSE) o modelos excitónicos avanzados, con el propósito de describir con mayor precisión los procesos de transición electrónica en la región visible.
- Los sistemas modificados con Co y Ni podrían analizarse en futuras investigaciones como alternativas para aplicaciones donde se requiera absorción moderada o ajuste fino del gap electrónico, especialmente en procesos donde la estabilidad térmica o la respuesta en el infrarrojo cercano sea relevante.
- Se propone complementar los resultados teóricos obtenidos en este estudio con validaciones experimentales, empleando técnicas como espectroscopía UV-Vis, fotoluminiscencia y mediciones de eficiencia cuántica externa, a fin de corroborar la viabilidad de los sistemas analizados para aplicaciones reales.

BIBLIOGRAFÍA

- Adewale, A. A., y Chik, A. (2019). First Principles Enhanced Electronic Band Structure of SrTiO_3 using DFT+U Method. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 12(1), 11-18. https://www.researchgate.net/publication/330898899_First_principles_enhanced_electronic_band_structure_of_SrTiO3_using_DFTU_method
- Al-Ani, A. H., Al-Ani, A. A., y Hameed, M. H. (2020). Theoretical study of Ni doping SrTiO_3 using a density functional theory. *AIMS Materials Science*, 7(6), 902-914. <https://doi.org/10.3934/matensci.2020.6.902>
- Anisimov, V. I., Zaanen, J., y Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943-954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>
- Aschauer, U., y Spaldin, N. A. (2014). Competition and coupling between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in SrTiO_3 under strain. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(12), 122203. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/12/122203>
- Ashcroft, N. W., y Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics* [Clásico texto de referencia sobre la teoría cuántica y el Hamiltoniano de los sólidos cristalinos.]. Holt, Rinehart; Winston.
- Aykol, M., Kim, S., y Wolverton, C. (2014). Local environment dependent GGA+U method for accurate thermochemistry of transition metal compounds. *Phys. Rev. B*, 90, 115105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.115105>
- Bentham, K. V., Elsässer, C., y French, R. H. (2001). Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 90(12), 6156-6164. <https://doi.org/10.1063/1.1415766>
- Born, M., y Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- Broyden, C. G. (1970). The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. General considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(1), 76-90. <https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76>
- Bunge, M. (1989). *La investigación científica*. Siglo XXI Editores.

- Capdevila-Cortada, M. (2016). Performance of DFT+U Approaches in the Study of Catalytic Materials Containing Transition Metal Oxides. *ACS Catalysis*, 6(10), 6564-6577. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01907>
- Capizzi, M., y Frova, A. (1970). Optical gap of strontium titanate (Deviation from Urbach tail behavior). *Physical Review Letters*, 25(18), 1298-1301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.1298>
- Cardona, M. (1965). Optical properties and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃. *Physical Review*, 140(2A), A651.
- Dresselhaus, M. S. (2022). *Solid State Physics: Optical Properties of Solids*. Springer.
- Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., y Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505-1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
- Fletcher, R. (1970). A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, 13(3), 317-322. <https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317>
- Fox, M. (2010). *Optical properties of solids* (Vol. 3). Oxford university press.
- Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., y Bechstedt, F. (2006). Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(4), 045112.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio Jr, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., . . . y Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., . . . y Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials [Referencia fundamental del código utilizado en los cálculos DFT y TDDFT para materiales cristalinos.]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Haeni, J. H., Irvin, P., Chang, W., Uecker, R., Reiche, P., Li, Y. L., Choudhury, S., Tian, W., Hawley, M. E., Craigo, B., Tagantsev, A. K., Pan, X. Q., Streiffer, S. K., Chen, L. Q., Kirchoefer, S. W., Levy, J., y Schlom, D. G. (2004). Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature*, 430, 758-761. <https://doi.org/10.1038/nature02773>

- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., y Baptista Lucio, P. (2014). *Metodología de la investigación* (6ta) [Texto de referencia para la clasificación de tipos y niveles de investigación.]. McGraw-Hill Education.
- Heyd, J., Scuseria, G. E., y Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [Propuesta original del funcional híbrido HSE, que combina intercambio exacto de Hartree–Fock con correlación DFT.]. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207-8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- Heyd, J., Scuseria, G. E., y Ernzerhof, M. (2006). Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)] [Corrección del artículo original que define formalmente el funcional HSE06 ampliamente usado en simulaciones de materiales.]. *The Journal of Chemical Physics*, 124(21), 219906. <https://doi.org/10.1063/1.2204597>
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Hou, Y., Ardo, S., y Wu, R. (2021). Hybrid density functional study of band gap engineering of SrTiO₃ photocatalyst via doping for water splitting. *Physical Review Materials*, 5(6), 065801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065801>
- Howard, C. J., y Stokes, H. T. (2005). Structures and phase transitions in perovskites: a group-theoretical perspective. *Acta Crystallographica Section A*, 61(1), 93-111. <https://doi.org/10.1107/S0108767304025370>
- Kar, A., Mukherjee, A., y Das, S. (2021). Electronic and optical properties of pristine and defective SrTiO₃: a first-principles study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 152, 109959. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109959>
- Kar, M. (2021). Electronic and optical properties of SrTiO₃ perovskite using semi-local and hybrid first principles density functional theory. *arXiv preprint arXiv:2112.11011*.
- Kaxiras, E. (2003). *Atomic and Electronic Structure of Solids* [Describe la teoría de Bloch, el potencial periódico y la construcción del Hamiltoniano en materiales cristalinos.]. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th) [Describe los principios de la estructura electrónica de los sólidos y las bandas de energía derivadas del potencial periódico.]. John Wiley & Sons.
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kok, D. J., Irmscher, K., Naumann, M., Gugushev, C., Galazka, Z., y Uecker, R. (2015). Temperature-dependent optical absorption of SrTiO₃. *physica status solidi (a)*, 212(9), 1880-1887.

- Kubacki, J., Kajewski, D., Goraus, J., Szot, K., Koehl, A., Lenser, C., Dittmann, R., y Szade, J. (2018a). Impact of Fe doping on the electronic structure of SrTiO₃ thin films determined by resonant photoemission. *The Journal of Chemical Physics*, 148(15), 154702. <https://doi.org/10.1063/1.5007928>
- Kubacki, J., Kajewski, D., Goraus, J., Szot, K., Koehl, A., Lenser, C., Dittmann, R., y Szade, J. (2018b). Impact of Fe doping on the electronic structure of SrTiO₃ thin films determined by resonant photoemission. *The Journal of Chemical Physics*, 148(15), 154708. <https://doi.org/10.1063/1.5022602>
- Kubacki, J., Nowak, M., Szade, J., Lubecka, M., Jaworski, M., y Winiarski, A. (2018). Impact of Fe doping on the electronic structure of SrTiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 124(6), 065301. <https://doi.org/10.1063/1.5007928>
- L. et al. (2000). Cubic to Tetragonal Phase Transition of SrTiO₃. *physica status solidi (a)*, 181(2), 387-394. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200010\)181:2<387::AID-PSSA387>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200010)181:2<387::AID-PSSA387>3.0.CO;2-5)
- Leal, L. A. E. (2013). *Theoretical Description of the Optical Properties of Nanostructures Within Time Dependent Density Functional Theory* [Tesis doctoral, Citeseer].
- Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., y Zaanen, J. (1995). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8), R5467-R5470. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>
- Lytle, F. W. (1964). X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate. *Journal of Applied Physics*, 35(7), 2212-2215. <https://doi.org/10.1063/1.1713803>
- Ma, X., Liu, Y., Liu, H., Zhang, L., Xu, B., y Xiao, F. (2018). Fabrication of novel slurry containing graphene oxide-modified microencapsulated phase change material for direct absorption solar collector. *Solar energy materials and solar cells*, 188, 73-80.
- Marinopoulos, A. G., Reining, L., Rubio, A., y Olevano, V. (2002). Ab initio study of the optical absorption and EELS spectra of graphite. *Physical Review Letters*, 89(7), 076402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.076402>
- Marques, M. A., Ullrich, C. A., Nogueira, F., Rubio, A., Burke, K., y Gross, E. K. (2006). *Time-dependent density functional theory* (Vol. 706). Springer.
- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* [Presenta la formulación general del Hamiltoniano electrónico en sólidos y sus fundamentos dentro del formalismo de la DFT.]. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
- Martin, R. M. (2020). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.

- Mishra, A., Parangusan, H., Bhadra, J., Ahmad, Z., Mallick, S., Touati, F., y Al-Thani, N. (2023). Synthesis and photoelectrochemical performance of Co-doped SrTiO₃ nanostructures photoanode. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42, e14186. <https://doi.org/10.1002/ep.14186>
- Onida, G., Reining, L., y Rubio, A. (2002). Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74(2), 601-659. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601>
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Artículo original que introduce el funcional de gradiente generalizado PBE, ampliamente empleado en el cálculo de propiedades estructurales y electrónicas.]. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Perry, N. H., Cooper, V. R., Jaffe, J. E., y Rappe, A. M. (2019). Origins and Control of Optical Absorption in a Nondilute Oxide Solid Solution: Sr(Ti,Fe)O_{3-x} Perovskite Case Study. *Chemistry of Materials*, 31(12), 4542-4554. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00837>
- Perry, N. H., Zhu, T., Oba, F., Braun, A., y Poeppelmeier, K. R. (2019). Origins and Control of Optical Absorption in a Nondilute Oxide Solid Solution: Sr(Ti,Fe)O_{3-x} Perovskite Case Study. *Physical Review Materials*, 3, 124604. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.124604>
- Perry, N. H., Kim, N., Ertekin, E., y Tuller, H. L. (2019). Origins and control of optical absorption in a nondilute oxide solid solution: Sr (Ti, Fe) O_{3-x} perovskite case study. *Chemistry of Materials*, 31(3), 1030-1041.
- Rao, C. N. R., y Gopalakrishnan, J. (1997). *New Directions in Solid State Chemistry* (2.^a ed.). Cambridge University Press.
- Reaney, I. M., y Iddles, D. (2006). Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(7), 2063-2072. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01025.x>
- Rojas, B. P., Hernández, B. J. L., de Jesús Herrera Carbajal, A., Varela, M. A., y Lugo, V. R. (2020). Estudio teórico fundamental comparativo de perovskitas: NaNbO₃ y SrTiO₃. *Boletín Científico de las Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 4(8), 7-14. <https://doi.org/10.29057/icbi.v4i8.6324>
- Rojas, H., Álvarez, C., y Ramírez, J. (2020). Estudio teórico de las propiedades electrónicas del SrTiO₃ usando DFT+U. *Revista Mexicana de Física*, 66(5), 509-515. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.66.509>
- Runge, E., y Gross, E. K. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical review letters*, 52(12), 997.

- Shafique, H., Shah, S., y Naseem, S. (2021). Magnetic and optical characteristics of Fe-doped SrTiO_3 . *Chalcogenide Letters*, 18, 589-594.
- Timrov, I., Vast, N., Gebauer, R., y Baroni, S. (2013). turboEELS – A code for the simulation of the electron energy loss and optical spectra of materials. *Computer Physics Communications*, 185(3), 1003-1012. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.10.029>
- Tokura, Y., y Nagaosa, N. (2017). Emergent functions of quantum materials. *Nature Materials*, 16, 1062-1072. <https://doi.org/10.1038/nmat4965>
- Ullrich, C. A. (2011). *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*. Oxford University Press.
- Wang, L., Maxisch, T., y Ceder, G. (2006). Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Phys. Rev. B*, 73, 195107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>

ANEXOS

Matriz de consistencia

Problema	Objetivos	Hipótesis	Variables	Indicadores	Metodología
a.- Problema general ¿Cómo afecta la incorporación de metales de transición como impurezas en la estructura cristalina del titanato de estroncio (SrTiO₃) a propiedades ópticas como el gap de energía, el espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) y el índice de refracción, considerando los enfoques de la DFT + U y la TDDFT? b.-Problemas específicos 1.– ¿De qué manera la modificación del SrTiO₃ con iones de Fe, Co y Ni influye en la estructura de bandas y el gap de energía? 2.– ¿Cómo afecta la incorporación de estos iones en la red cristalina del SrTiO₃ a los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS)? 3.– ¿Cómo varía el índice de refracción del SrTiO₃ debido a la presencia de iones de metales de transición (Fe, Co y Ni) como modificadores en su estructura cristalina?	a.- Objetivo general Investigar cómo la <i>modificación con metales de transición</i> (Fe, Co y Ni) en la estructura cristalina del SrTiO₃ afecta sus propiedades ópticas, específicamente el <i>gap</i> de energía, el espectro de pérdida de energía de electrones (EELS) y el índice de refracción, empleando simulaciones de primeros principios bajo los enfoques de la DFT+U y la TDDFT. b.- Objetivos específicos 1.– Analizar las variaciones del <i>gap</i> de energía y la estructura de bandas en el SrTiO₃ al incorporar iones de Fe, Co y Ni como modificadores de la red cristalina. 2.– Evaluar los cambios en los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ modificados con Fe, Co y Ni. 3.– Determinar como se modifica el índice de refracción del SrTiO₃ debido a la incorporación de iones de metales de transición (Fe,Co y Ni) en su estructura cristalina.	a.- Hipótesis general La incorporación de metales de transición (Fe, Co y Ni) en la estructura cristalina del SrTiO₃ modifica significativamente sus propiedades ópticas, reduciendo el <i>gap</i> de energía, alterando los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) y variando el índice de refracción, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DFT+U y TDDFT. Hipótesis específicas 1.– La <i>modificación con metales de transición</i> (Fe, Co y Ni) reduce el <i>gap</i> de energía del SrTiO₃ y genera cambios notorios en su estructura de bandas. 2.– Los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) del SrTiO₃ presentan variaciones en el rango del visible como consecuencia de la incorporación de Fe, Co y Ni, lo que evidencia una capacidad de absorción de luz. 3.– El índice de refracción del SrTiO₃ se ve modificado por la presencia de iones de Fe, Co y Ni en la red cristalina, lo que confirma cambios en la respuesta óptica del material.	Independiente: Tipo de metal de transición incorporado en la estructura cristalina del SrTiO₃: hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). Dependiente Propiedades ópticas y electrónicas del SrTiO₃ modificadas con metales de transición: ■ Gap de energía y estructura de bandas ■ Espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) ■ Índice de refracción complejo	Medidas específicas y observables para cada variable dependiente ■ Valor calculado del <i>gap</i> de energía (eV) obtenido de la estructura de bandas. ■ Representación gráfica y desplazamientos en los espectros EELS. ■ Valores calculados de la parte real e imaginaria del índice de refracción.	Se aplicaron simulaciones de primeros principios mediante DFT+U para la optimización estructural y el análisis de la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS). Posteriormente, se empleó TDDFT para obtener las propiedades ópticas (EELS, índice de refracción y coeficiente de extinción). Finalmente, se realizó un análisis comparativo entre los sistemas modificados con Fe, Co y Ni.

Guía básica para la instalación y ejecución de Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO es un paquete de código abierto basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), ampliamente utilizado para el estudio de propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de materiales.

Instalación en Linux (Ubuntu)

Actualizar repositorios:

```
sudo apt update
sudo apt upgrade
```

Instalar dependencias:

```
sudo apt install build-essential gfortran \
libfftw3-dev libblas-dev liblapack-dev \
openmpi-bin libopenmpi-dev wget
```

Descargar Quantum ESPRESSO:

```
wget https://gitlab.com/QEF/q-e/-/archive/qe-7.3/qe-qe-7.3.tar.gz
```

```
tar -xvf qe-qe-7.3.tar.gz
```

```
cd qe-qe-7.3
```

Compilar:

```
./configure
```

```
make all
```

Verificar instalación:

```
pw.x -h
```

Instalación en Windows

Se recomienda utilizar Windows Subsystem for Linux (WSL).

Instalar WSL desde PowerShell:

```
wsl —install
```

Posteriormente instalar Ubuntu y seguir los mismos pasos descritos para Linux.

Descarga de pseudopotenciales

Los pseudopotenciales empleados pueden descargarse desde PSLibrary.

- Sr.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.3.UPF
- Ti.pbe-spn-rrkjus_psl.0.3.1.UPF
- O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF

Los archivos deben almacenarse dentro de la carpeta:

```
pseudo /
```

Ejecución del cálculo `vc-relax`

La optimización estructural de la celda unitaria se realizó mediante el ejecutable `pw.x` de Quantum ESPRESSO, empleando paralelización MPI para distribuir el cálculo en múltiples procesadores. La ejecución se llevó a cabo utilizando 24 núcleos de procesamiento mediante el siguiente comando:

```
mpirun -np 24 /opt/qe-7.2/bin/pw.x <vc-relax.in >vc-relax.out
```

donde `vc-relax.in` corresponde al archivo de entrada que contiene los parámetros del cálculo y `vc-relax.out` almacena la información generada durante la optimización estructural, incluyendo la energía total, las fuerzas atómicas, la presión y los parámetros de red relajados.

Archivo de entrada `vc-relax.in` para optimización estructural

El siguiente archivo permite realizar una relajación simultánea de la estructura y del volumen mediante el cálculo `vc-relax`.

Script de entrada del `vc-relax.in`

```

&control
  calculation = 'vc-relax'
  restart_mode = 'from_scratch'
  prefix = 'SrTiO3'
  pseudo_dir = '/home/dft4/Documentos/Pseudo/pbe'
  outdir = './out/'
/

&system
  ibrav = 0
  nat = 40
  ntyp = 3
  ecutwfc = 50.0
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'mv'
  degauss = 0.02
  nosym = .true.
/

&electrons
  conv_thr = 1.0d-6
/

&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/

&cell
  cell_dynamics = 'bfgs'          BFGS
/

ATOMIC_SPECIES
Sr      87.62000   Sr.pbe-spn-rrkjus_ps1.0.2.3.UPF
Ti      47.86700   Ti.pbe-spn-rrkjus_ps1.0.3.1.UPF
O       15.99940   O.pbe-n-rrkjus_ps1.0.1.UPF

```

CELL_PARAMETERS {bohr}

15.1062	0	0
0	15.1062	0
0	0	15.1062

ATOMIC_POSITIONS {bohr}

Sr	0.000000	0.000000	0.000000
Sr	0.000000	0.000000	7.553100
Sr	0.000000	7.553100	0.000000
Sr	0.000000	7.553100	7.553100
Sr	7.553100	0.000000	0.000000
Sr	7.553100	0.000000	7.553100
Sr	7.553100	7.553100	0.000000
Sr	7.553100	7.553100	7.553100
Ti	3.776550	3.776550	3.776550
Ti	3.776550	3.776550	11.32965
Ti	3.776550	11.32965	3.776550
Ti	3.776550	11.32965	11.32965
Ti	11.32965	3.776550	3.776550
Ti	11.32965	3.776550	11.32965
Ti	11.32965	11.32965	3.776550
Ti	11.32965	11.32965	11.32965
O	0.000000	3.776550	3.776550
O	0.000000	3.776550	11.32965
O	0.000000	11.32965	3.776550
O	0.000000	11.32965	11.32965
O	7.553100	3.776550	3.776550
O	7.553100	3.776550	11.32965
O	7.553100	11.32965	3.776550
O	7.553100	11.32965	11.32965
O	3.776550	0.000000	3.776550
O	3.776550	0.000000	11.32965
O	3.776550	7.553100	3.776550
O	3.776550	7.553100	11.32965

K_POINTS {automatic}

4	4	4	0	0	0
---	---	---	---	---	---

Archivo de salida del cálculo vc-relax

La ejecución del cálculo genera un archivo de salida denominado `vc-relax.out`, el cual contiene información detallada del proceso de optimización estructural. Durante cada iteración se registran parámetros como la energía total del sistema, las fuerzas atómicas, la presión interna y las modificaciones de los parámetros de red.

Debido a la extensión del archivo generado, no se presenta íntegramente en este documento. En su lugar, se reportan únicamente los resultados finales obtenidos tras la convergencia del cálculo, correspondientes a la energía total optimizada, los parámetros de red relajados y las posiciones atómicas finales.

La convergencia del proceso se verificó mediante la reducción progresiva de las fuerzas residuales sobre los átomos y la estabilización de la energía total del sistema hasta satisfacer los criterios establecidos en el archivo de entrada.

Script del archivo entrada del scf

```
&control
calculation = 'scf'
restart_mode = 'from_scratch',
prefix='SrTiO3'
pseudo_dir = '/home/dft4/Documentos/Pseudo/pbe',
outdir= './out/'
/
&system
ibrav = 14,
celldm(1) = 14.991026328057
celldm(2) = 0.999998355462
celldm(3) = 0.999998556998
celldm(4) = 0.000000026
celldm(5) = -0.000000008
celldm(6) = -0.000000028
nat= 40,
ntyp= 3,
ecutwfc = 50.0
```

```

ecutrho = 738.0
occupations = 'smearing',
smearing = 'gaussian'
degauss = 0.01,
nosym = .true.,
noinv = .true.,
/
&electrons
conv_thr = 1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
Sr      87.62000   Sr.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.3.UPF
Ti      47.86700   Ti.pbe-spn-rrkjus_psl.0.3.1.UPF
O       15.99940   O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF

```

```

HUBBARD (ortho-atomic)
U Ti-3d 8.27

```

```

ATOMIC_POSITIONS {alat}
Sr      0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
Sr      -0.0029359616   -0.0029360121    0.4979265254
Sr      -0.0029363979    0.4979282409   -0.0029368849
Sr      -0.0030509332    0.4976763746    0.4976776449
Sr      0.4979276274    -0.0029375993   -0.0029352367
Sr      0.4976773299    -0.0030508044    0.4976759219
Sr      0.4976777789    0.4976780745   -0.0030506580
Sr      0.4977249810    0.4977240317    0.4977241630
Ti      0.2476309881    0.2476306490    0.2476306503
Ti      0.2474018324    0.2474011466    0.7470459857
Ti      0.2474018759    0.7470459277    0.2474016833
Ti      0.2471826086    0.7472363064    0.7472360302
Ti      0.7470470407    0.2474013709    0.2474015587
Ti      0.7472374294    0.2471823248    0.7472363343
Ti      0.7472374970    0.7472363676    0.2471823567
Ti      0.7474116351    0.7474105410    0.7474105239
O       -0.0031633646    0.2466877978    0.2466883972
O       -0.0031764429    0.2468917977    0.7466548347

```

O	-0.0031764487	0.7466553223	0.2468912971
O	-0.0031899457	0.7464133850	0.7464139496
O	0.4967700111	0.2468418309	0.2468423142
O	0.4967558820	0.2468733392	0.7466527398
O	0.4967558914	0.7466530766	0.2468728860
O	0.4967416968	0.7466215467	0.7466221659
O	0.2466887839	-0.0031635367	0.2466882907
O	0.2468914673	-0.0031766178	0.7466547065
O	0.2468430376	0.4967694592	0.2468424009
O	0.2468732429	0.4967550790	0.7466525964
O	0.7466558897	-0.0031764061	0.2468917483
O	0.7464151708	-0.0031901581	0.7464139269
O	0.7466534841	0.4967551571	0.2468731814
O	0.7466233189	0.4967411489	0.7466216752
O	0.2466886656	0.2466881775	-0.0031633564
O	0.2468428933	0.2468422683	0.4967692133
O	0.2468916369	0.7466547689	-0.0031765055
O	0.2468733991	0.7466525717	0.4967552233
O	0.7466560109	0.2468916021	-0.0031764795
O	0.7466537011	0.2468731867	0.4967552630
O	0.7464150445	0.7464136913	-0.0031898753
O	0.7466231021	0.7466216784	0.4967410167

K_POINTS {automatic}
4 4 4 0 0 0

Script python de post-procesamiento para la gráfica mixta de la estructura de bandas y LDOS

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.gridspec as gridspec

# --- Configuración global ---
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 20})
```

```

# --- Función para cargar datos generales (2 columnas) ---
def cargar_datos(nombre_archivo, num_columnas=2):
    datos = np.loadtxt(nombre_archivo)
    columnas = []
    for i in range(num_columnas):
        if i < datos.shape[1]:
            columnas.append(datos[:, i])
        else:
            columnas.append(np.zeros_like(datos[:, 0]))
    return columnas

# === Parámetros de energía ===
Efermi_band = 11.3354
Efermi_ldos = 11.3354

# === Puntos de alta simetría y etiquetas ===
high_sym_points = [0.0, 0.5, 1.0, 1.7071, 2.2071, 2.7071, 3.2071, 3.9142]
labels = ['Z', 'A', 'M', r'$\Gamma$', 'Z', 'R', 'X', r'$\Gamma$']
lpos = -5.5 # Posición vertical de etiquetas

# === Rango energético ===
Emin, Emax = -5, 5

# === Cargar datos de bandas ===
band_data = np.loadtxt("bands.out.gnu")
k = band_data[:, 0]
E_bands = band_data[:, 1] - Efermi_band

# === Cargar datos PDOS por especie ===
sr_s = np.loadtxt('ldos(Sr)2(s).dat')
sr_p = np.loadtxt('ldos(Sr)4(p).dat')
ti_s = np.loadtxt('ldos(Ti)2(s).dat')
ti_p = np.loadtxt('ldos(Ti)4(p).dat')
ti_d = np.loadtxt('ldos(Ti)5(d).dat')
o_s = np.loadtxt('ldos(O)1(s).dat')
o_p = np.loadtxt('ldos(O)2(p).dat')

```

```

dos = np.loadtxt('pdos.dat.pdos_tot')

# === Alinear energías al nivel de Fermi ===
energy = sr_s[:, 0]

# === Sumar PDOS por especie ===
pdos_sr = sr_s[:, 1] + sr_p[:, 1]
pdos_ti = ti_s[:, 1] + ti_p[:, 1] + ti_d[:, 1]
pdos_o = o_s[:, 1] + o_p[:, 1]
dos_total = dos[:, 1]

# === Crear figura combinada ===
fig = plt.figure(figsize=(12, 7))
gs = gridspec.GridSpec(1, 2, width_ratios=[3, 1], wspace=0.1)

# === Subplot 1: estructura de bandas ===
ax1 = fig.add_subplot(gs[0])
ax1.set_xlim(0, 3.9142)
ax1.set_ylim(Emin, Emax)
ax1.axhline(0, color='red', linewidth=1.0, linestyle='--')

# Líneas y etiquetas de alta simetría
for i, x in enumerate(high_sym_points):
    ax1.axvline(x=x, color='gray', linewidth=0.8, linestyle='--')
    ax1.text(x, lpos, labels[i], ha='center', va='center', fontsize=18)

# Graficar bandas, cuidando discontinuidades
discontinuities = np.where(np.abs(np.diff(k)) > 0.5)[0]
start = 0
for idx in discontinuities:
    ax1.plot(k[start:idx+1], E_bands[start:idx+1], color='blue', linewidth=1.8)
    start = idx + 1
ax1.plot(k[start:], E_bands[start:], color='blue', linewidth=1.8)

ax1.set_xticks([])
ax1.set_ylabel(r"$E - E_F$ (eV)", fontsize=20)
ax1.set_title("(a)", loc='center', fontsize=22)

```

```

# === Subplot 2: PDOS orientada verticalmente ===
ax2 = fig.add_subplot(gs[1], sharey=ax1)

ax2.plot(pdos_sr, energy, label='Sr total', color='magenta', linewidth=1.5)
ax2.plot(pdos_ti, energy, label='Ti total', color='blue', linewidth=1.5)
ax2.plot(pdos_o, energy, label='O total', color='orange', linewidth=1.5)
ax2.plot(dos_total, energy, label='DOS', color='black', linewidth=1.5, linestyle='--')

ax2.axhline(0, color='red', linestyle='--', linewidth=1.0)
ax2.axvline(0, color='gray', linewidth=0.5)

ax2.set_xlim(0, 80)
ax2.set_ylim(Emin, Emax)

#ax2.set_xlabel('PDOS (estados/eV)', fontsize=18)
ax2.set_title("(b)", loc='center', fontsize=22)
ax2.yaxis.tick_right()
ax2.yaxis.set_label_position("right")

ax2.set_xticks([0, 20, 40, 60, 80, 100])
plt.setp(ax2.get_yticklabels(), visible=False)

ax2.legend(fontsize=10, loc='upper right')

for spine in ax2.spines.values():
    spine.set_visible(True)
    spine.set_linewidth(1.2)
    spine.set_color('black')

plt.tight_layout()
plt.savefig("BANDS_LDOS+DOS_SrTiO3.pdf", format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Script de entrada – propiedades ópticas

```
&lr_input
prefix = 'SrTiO3',
outdir = '../out/',
restart_step = 250,
restart = .false.
/
&lr_control
calculator = 'lanczos',
itermax = 500,
q1 = 0.000,
q2 = 0.000,
q3 = 0.001
/

=====

&lr_input
prefix = 'SrTiO3',
outdir = '../out/',
eels = .true.
itermax0 = 500,
itermax = 10000,
extrapolation = "osc",
epsil = 0.025,
units = 1,
start = 0.0,
end = 50.0,
increment = 0.01
/
```

Script python–gráfica–óptica

```
import pandas as pd
```

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 18})

# === CONFIGURACIÓN ===
archivos = {
    'SrTiO$_3$': 'SrTiO3(puro).plot_eps.dat',
    'Con Fe': 'SrTiO3(Fe).plot_eps.dat',
    'Con Co': 'SrTiO3(Co).plot_eps.dat',
    'Con Ni': 'SrTiO3(Ni).plot_eps.dat'
}
direccion = 'y'

fuente_titulo = 23
fuente_ejes = 18
fuente_leyenda = 17
grosor_linea = 2

colores = {
    'SrTiO$_3$': '#3DED97',
    'Con Fe': '#FFBF00',
    'Con Co': 'Magenta',
    'Con Ni': '#63C5DA'
}

fig, axs = plt.subplots(2, 2, figsize=(12, 9), sharex=False) # sharex False para

datos = {}
for etiqueta, archivo in archivos.items():
    columnas = ['Energy_eV', 'Eps1_x', 'Eps2_x', 'Eps1_y', 'Eps2_y']
    df = pd.read_csv(archivo, delim_whitespace=True, comment='#', header=None)
    df.columns = columnas

    eps1 = df[f'Eps1_{direccion}']
    eps2 = df[f'Eps2_{direccion}']
    energia = df['Energy_eV']

```

```

eps_mod = np.sqrt(eps1**2 + eps2**2)
n = np.sqrt((eps_mod + eps1) / 2)
k = np.sqrt((eps_mod - eps1) / 2)
R = ((n - 1)**2 + k**2) / ((n + 1)**2 + k**2)
alpha = 4 * np.pi * k * energia / 1.23984

# Graficar
axs[0, 0].plot(energia, n, label=etiqueta, linewidth=grosor_linea, color=colores)
axs[0, 1].plot(energia, k, label=etiqueta, linewidth=grosor_linea, color=colores)
axs[1, 0].plot(energia, R, label=etiqueta, linewidth=grosor_linea, color=colores)
axs[1, 1].plot(energia, alpha, label=etiqueta, linewidth=grosor_linea, color=colores)

# Ajustes y etiquetas
axs[0, 0].set_ylabel(r'Índice de refracción  $n(\omega)$ ', fontsize=fuente_ejes)
axs[0, 0].set_title('(a)', fontsize=fuente_titulo)
axs[0, 0].legend(fontsize=fuente_leyenda, loc='upper right')
axs[0, 0].grid(True, which='both')

axs[0, 1].set_ylabel(r'Extinción  $k(\omega)$ ', fontsize=fuente_ejes)
axs[0, 1].set_title('(b)', fontsize=fuente_titulo)
axs[0, 1].yaxis.tick_right()
axs[0, 1].yaxis.set_label_position("right")
#axs[0, 1].legend(fontsize=fuente_leyenda)
axs[0, 1].grid(True, which='both')

axs[1, 0].set_xlabel('Energía (eV)', fontsize=fuente_ejes)
axs[1, 0].set_ylabel(r'Reflectividad  $R(\omega)$ ', fontsize=fuente_ejes)
axs[1, 0].set_title('(c)', fontsize=fuente_titulo)
#axs[1, 0].legend(fontsize=fuente_leyenda)
axs[1, 0].grid(True, which='both')

axs[1, 1].set_xlabel('Energía (eV)', fontsize=fuente_ejes)
axs[1, 1].set_ylabel(r'Absorción  $\alpha(\omega)$   $(1/\mu m)$ ', fontsize=fuente_ejes)
axs[1, 1].yaxis.tick_right()
axs[1, 1].yaxis.set_label_position("right")
axs[1, 1].set_title('(d)', fontsize=fuente_titulo)

```

```

#axs[1, 1].legend(fontsize=fuente_leyenda)
axs[1, 1].grid(True, which='both')

for ax in axs.flat:
    ax.set_xlim(0, 10)

# Edición individual de ticks:
# Índice de refracción (0,0)
axs[0, 0].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2))          # cada 2 en x
axs[0, 0].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2), minor=True) # menores cada 0.5
axs[0, 0].set_yticks(np.arange(0, 5, 1))            # y mayores cada 1
axs[0, 0].set_yticks(np.arange(0, 5, 1), minor=True) # y menores cada 0.2
axs[0, 0].tick_params(axis='x', which='major', rotation=0, labelsiz=fuente_eje
axs[0, 0].tick_params(axis='x', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)
axs[0, 0].tick_params(axis='y', which='major', labelsiz=fuente_ejes)
axs[0, 0].tick_params(axis='y', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)

# Extinción (0,1)
axs[0, 1].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2))
axs[0, 1].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2), minor=True)
axs[0, 1].set_yticks(np.arange(0, 2.1, 0.5))
axs[0, 1].set_yticks(np.arange(0, 2.1, 0.5), minor=True)
axs[0, 1].tick_params(axis='x', which='major', rotation=0, labelsiz=fuente_eje
axs[0, 1].tick_params(axis='x', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)
axs[0, 1].tick_params(axis='y', which='major', labelsiz=fuente_ejes)
axs[0, 1].tick_params(axis='y', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)

# Reflectividad (1,0)
axs[1, 0].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2))
axs[1, 0].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2), minor=True)
axs[1, 0].set_yticks(np.arange(0, 0.5, 0.1))
axs[1, 0].set_yticks(np.arange(0, 0.5, 0.1), minor=True)
axs[1, 0].tick_params(axis='x', which='major', rotation=0, labelsiz=fuente_eje
axs[1, 0].tick_params(axis='x', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)
axs[1, 0].tick_params(axis='y', which='major', labelsiz=fuente_ejes)
axs[1, 0].tick_params(axis='y', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)

```

```

# Absorción (1,1)
axs[1, 1].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2))
axs[1, 1].set_xticks(np.arange(0, 10.1, 2), minor=True)
axs[1, 1].set_yticks(np.arange(0, 180.1, 40))
axs[1, 1].set_yticks(np.arange(0, 180.1, 40), minor=True)
axs[1, 1].tick_params(axis='x', which='major', rotation=0, labelsiz=fuente_eje
axs[1, 1].tick_params(axis='x', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)
axs[1, 1].tick_params(axis='y', which='major', labelsiz=fuente_ejes)
axs[1, 1].tick_params(axis='y', which='minor', labelsiz=fuente_ejes-4)

# === MARCAR RANGO VISIBLE ===
e_min, e_max = 1.65, 3.1
for ax in axs.flat:
    ax.axvline(e_min, color='black', linestyle='--', linewidth=2)
    ax.axvline(e_max, color='black', linestyle='--', linewidth=2)

plt.tight_layout()
plt.savefig('optica_total.pdf')
plt.savefig('optica_total.png', dpi=300)
plt.show()

```