



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES DE
PEROVSKITA COMO DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
CON APRENDIZAJE AUTOMÁTICO

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. VICTOR ALEXANDER ARISTIZABAL FERREIRA

Dr. TOMÁS ROCHA RINZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Ciudad de México, febrero de 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES DE
PEROVSKITA COMO DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
CON APRENDIZAJE AUTOMÁTICO**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. VICTOR ALEXANDER ARISTIZABAL FERREIRA

Dr. TOMÁS ROCHA RINZA
INSTITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, febrero de 2024

A mi hija Helena Aristizabal Aguirre, porque incluso desde antes de llegar a este mundo ha sido una fuente de motivación para culminar con este logro tan importante. A mi esposa Jessica Aguirre Londoño porque sin su apoyo esto no podría ser posible. A mis padres Victor Ruben Aristizabal y Esperanza Ferreira porque gracias a ellos tengo la oportunidad de estar en este mundo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a:

- CONACyT/Mexico (beca 596648/738983) y a DGAPA/PAPIIT (proyecto IN210421), por su apoyo financiero.
- DGTIC-UNAM (proyecto, LANCAD-UNAM-DGTIC-250) por el tiempo de cómputo.
- mi tutor el Dr. Tomás Rocha Rinza, por todo el tiempo invertido y el acompañamiento en todo este proceso.
- el Dr. José Marco Antonio Franco Pérez y el Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez por hacer parte de mi comité tutor y por sus aportes en el direccionamiento de la tesis.
- el Dr. Fernando Cortés Guzmán y la Dra. Suemi Rodriguez Romero por hacer parte de mi comité tutorial ampliado y los importantes comentarios que hicieron a la tesis.
- el Dr. Gibrán Fuentes Pineda, por su ayuda en esta investigación.
- el Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez, el Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, el Dr. Mariano Sánchez Castellanos, el Dr. Marco Antonio García Revilla y el Dr. José Marco Antonio Franco Pérez por hacer parte de mi jurado y por los aportes que hicieron a la tesis.

Este trabajo fue realizado en el Instituto de Química de la UNAM. El artículo derivado directamente de los análisis y resultados de este trabajo es:

Aristizabal-Ferreira, V.A., Guevara-Vela, J.M., Sauza-de la Vega, A., Pendás, A.M., Fuentes-Pineda, G., Rocha-Rinza, T. Computation of photovoltaic and stability properties of hybrid organic–inorganic perovskites via convolutional neural networks. *Theor Chem Acc* 141, 19 (**2022**).

Resumen

Las perovskitas híbridas orgánicas inorgánicas (HOIP, por sus siglas en inglés) han ganado considerable interés debido a sus aplicaciones potenciales como materiales fotovoltaicos. Sin embargo, aún quedan cuestiones que deben resolverse sobre este tema, como la sintonización adecuada de sus intervalos de banda y otras interrogantes relacionados con la estabilidad, antes de que estos sistemas puedan desarrollar todo su potencial. En este trabajo, usamos técnicas de aprendizaje profundo, más específicamente una red neuronal de grafos de cristal (Xie & Grossman, *Phys. Rev. Let.*, **2018**, 120), (abreviada como CGNN, por sus siglas en inglés), para explorar el espacio químico de HOIPs y para abordar las dificultades antes mencionadas. En esta tesis se entrenó esta CGNN con un conjunto de datos compuesto por cálculos de teoría del funcional de la densidad de 1,346 cristales y la usamos para calcular brechas de banda, índices de refracción, energías de atomización, volúmenes de celdas unitarias y densidades volumétricas de 3,840 HOIPs. Nuestro método de cribado nos permite una rápida selección de perovskitas con propiedades optoelectrónicas adecuadas y encontramos que sólo siete tienen una brecha de banda adecuada para ser utilizadas en tecnologías fotovoltaicas. La composición, ABX_3 , de tales perovskitas es principalmente de cationes moleculares pequeños como $A = [NH_4]^+$, $[NH_2NH_3]^+$ junto con $[OHNH_3]^+$, $B = In^{2+}$, Zr^{2+} así como Sn^{2+} y $X = I^-$. La consideración de otros sistemas indica que la presencia de fósforo y azufre en el catión molecular disminuye fuertemente la brecha de banda de las perovskitas. También consideramos la estabilidad de los sistemas con brechas de banda óptimas con respecto a su degradación en sales orgánicas e inorgánicas más simples. En general, esta investigación doctoral muestra cómo se pueden aprovechar las técnicas de aprendizaje profundo para lograr una detección rápida de materiales fotovoltaicos potenciales en términos de sus propiedades electrónicas y su estabilidad.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo general	2
1.2.2. Objetivo específico	2
1.3. Planteamiento del problema	2
1.4. Metodología	3
2. Marco teórico	7
2.1. Perovskitas	7
2.1.1. Estructuras de los óxidos de perovskitas	8
2.1.2. Evolución de óxidos de perovskita a perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas	10
2.2. Celdas solares	12
2.2.1. Funcionamiento de una celda solar	13
2.2.2. Celdas solares de perovskitas	16
2.3. Grafos	16
2.4. Redes neuronales artificiales	20
2.4.1. Aprendizaje de una red neuronal	21
2.4.1.1. Aprendizaje supervisado	23
2.4.1.2. Aprendizaje no supervisado	24
2.4.1.3. Detención del proceso de aprendizaje	25
2.4.2. Codificación de los datos de entrada	26
2.4.3. Validación de una red neuronal	26
2.4.4. Hiperparámetros de una red neuronal	26
2.4.4.1. Funciones de activación	26
2.4.4.2. Funciones de pérdida	28
2.4.4.3. Algoritmos de optimización	29
2.4.4.4. Otros hiperparámetros	30

2.4.5. Capacidad, sobreajuste y ajuste insuficiente	32
2.4.6. Tipos de redes neuronales	33
2.4.6.1. Perceptrón simple	34
2.4.6.2. Perceptrón multicapa	34
2.4.6.3. Redes convolucionales	35
3. Detalles computacionales	39
3.1. Optimización de geometría	39
3.2. Entrenamiento de la red neuronal	39
4. Resultados y Análisis	41
4.1. Entrenamiento y prueba de la red neuronal de grafos de cristal	41
4.1.1. Cálculo de propiedades	43
5. Conclusiones	51
A. Publicación	53
A.1. Apéndice	53
Bibliografía	65

Índice de figuras

1.1.	Estructura de las celdas unitarias de las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas ABX_3 investigadas en este trabajo. La esfera verde denota un catión molecular A en medio de la celda unitaria. Las esferas grises representan iones metálicos B en los vértices de la celda unitaria. La identidad de los cationes A y B se reporta en la Tabla 1.1. Finalmente, las esferas azules indican los aniones haluro X^- (F^- , Cl^- , Br^- y I^-) en los puntos medios de los bordes de la celda unitaria.	4
2.1.	Representación esquemática la estructura cristalina de la perovskita doble que corresponde a $Ba_xSr_{2-x}TiFeO_6$ ^[1]	9
2.2.	Evolución de óxidos de perovskita a perovskitas híbrido orgánico-inorgánicas (a) Ejemplo de un óxido de perovskita, $CaTiO_3$. (b) Ejemplo de una perovskita híbrida con un catión orgánico en el sitio A y un halogenuro en el sitio X. (c) Ejemplo de una perovskita híbrida con un catión orgánico en el sitio A y un anión orgánico en el sitio X. Las esferas de color negro, azul, rojo y gris representan átomos de C, N, O y H respectivamente. Tomada de la referencia [2].	10
2.3.	Estructuras cristalinas de (a) $MAPbCl_3$ (estructura cúbica) y (b) $MAPbI_3$ (estructura cúbica) con MA = metilamonio. La Figura fué tomada de la referencia [2] . . .	12
2.4.	Espectro de emisión de la luz solar. La línea azul representa el espectro de luz solar a AM1.5, la línea verde muestra la radiación del cuerpo negro a la temperatura de la superficie solar y la banda de colores indica la región del visible. ^[3]	13
2.5.	Gráfico de la corriente producida en la celda (línea roja) y la potencia (línea azul), como función del voltaje. También se muestran los puntos de las corrientes de cortocircuito (I_{sc}) y el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) así como el punto de máxima potencia (V_{mp} , I_{mp}). ^[3]	16
2.6.	Diferentes arquitecturas de las celdas solares de perovskita a) mesoporosa, b) plana n-i-p, c) plana p-i-n y d) tándem. Sustrato de vidrio en gris, óxido conductor transparente en verde, capa selectiva de electrones en azul, capa de perovskita en naranja, capa selectiva de huecos en morado y contacto metálico en amarillo. ^[4]	17
2.7.	Ejemplos de grafos (a) simple, (b) pseudografo, (c) multigrafo y (d) grafo dirigido. ^[5]	19
2.8.	Matriz de adyacencia \mathbf{A} y grados de vértice δ_i del 2-metilpentano.	19
2.9.	Esquema de una neurona artificial	20

2.10. Relación típica entre el error de entrenamiento (curva discontinua) y la capacidad de la red, curva del error de prueba (línea continua) en 1) zona de ajuste insuficiente (izquierda) y 2) zona de sobreajuste (derecha). La brecha entre las dos curvas es la generalización de la red.	33
4.1. Correlación entre las propiedades (a) brecha de banda, (b) índice de refracción, (c) energía de atomización, (d) volumen de la celda unitaria y (e) densidad volumétrica calculadas con (i) DFT y (ii) la red neuronal de grafos de cristal utilizada en este trabajo.	42
4.2. Error absoluto medio en la fase de entrenamiento y validación para el calculo de propiedades (a) brecha de banda, (b) índice de refracción, (c) energía de automatización, (d) volumen de la celda unitaria y (e) densidad volumétrica.	44
4.3. Distribución de las propiedades (a) brecha de banda, (b) índice de refracción, (c) energía de atomización, (d) volumen de la celda unitaria y (e) densidad volumétrica para las perovskitas esquematizadas en la Figura 1.1 y en la Tabla 1.1.	45
4.4. Brecha de banda como función del número atómico del centro metálico de las perovskitas orgánico inorgánicas investigadas con el catión molecular NH_4^+	46
4.5. Porcentaje de ocurrencia de cationes metálicos en las perovskitas examinadas con las brechas de banda en el intervalo adecuado para su aplicación como materiales fotovoltaicos.	47

Índice de tablas

1.1. Cationes A y B de las perovskitas estudiadas de acuerdo a la estructura mostrada en la Figura 1.1.	5
4.1. Parámetros estadísticos para las regresiones en las Figuras 4.1(a)–4.1(e).	43
4.2. HOIPs basadas en cationes de amonio con las brechas de banda dentro de un rango óptimo para ser utilizadas en celdas solares.	47
4.3. HOIPs basadas en cationes fosfonio y sulfonio con las brechas de banda dentro de un rango óptimo para ser utilizadas en celdas solares.	49
4.4. Perovskitas ABX_3 en las Tablas 4.2 y 4.3 para las cuales su degradación en AX y BX_2 , de acuerdo a la ecuación (1.1), es endotérmica. ¹	49

Introducción

1.1. Motivación

En la actualidad, la fuente principal para la producción de energía son los combustibles fósiles, los cuales traen consigo varios inconvenientes ambientales desde su extracción hasta su consumo. El uso de este tipo de combustibles provoca un exceso de CO_2 en la atmósfera, el cual es un gas de efecto invernadero^[6] y disminuye la calidad del aire que respiramos. Según la organización mundial de la salud, nueve de cada diez personas en todo el mundo respiramos aire contaminado.^[7]

Se ha estimado que para tener al menos un 50 % de posibilidades de mantener el calentamiento por debajo de los 2°C por década a lo largo del siglo XXI, las emisiones acumuladas de carbono entre 2011 y 2050 deben limitarse a alrededor de 1.100 gigatoneladas de CO_2 . Sin embargo, las estimaciones de las emisiones de gases de efecto invernadero por el consumo de las reservas mundiales de combustibles fósiles son de alrededor de tres veces superiores a esta cantidad^[6].

De una forma u otra, el Sol es la fuente de casi toda la energía en la Tierra. En efecto, la humanidad aprovecha la energía del Sol de muchas maneras diferentes. Los combustibles fósiles son un ejemplo de ello, los cuáles proceden de una edad geológica anterior a la nuestra. Del mismo modo, existen otras maneras de aprovechar la energía del Sol como son: la energía eólica, la energía de las hidroeléctricas, la energía geotérmica y finalmente, la energía fotovoltaica la cual es la única en la que la luz del Sol se convierte directamente en una corriente eléctrica. Estos sistemas de producción de energía alternativas a los combustibles fósiles, que no generan residuos peligrosos para el medio ambiente, se conocen como energías limpias.

El Sol emite a la Tierra en sólo una hora la cantidad de energía consumida globalmente en un año. Sin embargo, la energía solar suministra únicamente el 1.5 % de la demanda mundial, debido a su alto costo en relación con los combustibles fósiles^[8]. Por lo tanto, para un mejor aprovechamiento de este recurso natural de gran abundancia, se deben invertir esfuerzos en mejorar la eficiencia y disminuir el costo de las celdas solares.

El uso de celdas solares para convertir la luz solar directamente en electricidad es quizás la

tecnología de energía renovable en la que se ha avanzado más en la última década. Debido en parte a (i) nuevos desarrollos en materiales y (ii) economías de escala, el costo de producir energía solar ha disminuido en casi un 90% desde 2010^[9]. Este notable progreso se ha visto impulsado a través de inversiones no solo en nuevos procesos de fabricación sino también en ciencia básica. Recientemente, ha habido una actividad de investigación muy intensa dedicada al descubrimiento de nuevos materiales como compuestos captadores de luz dentro de las celdas solares que ofrecen una alta eficiencia a costos razonables. Entre los sistemas más prometedores que cumplen con estos requisitos se encuentran los materiales con estructura de perovskita, es decir, compuestos con la estructura cristalina de óxido de calcio y titanio, CaTiO_3 . Más específicamente, las perovskitas que se consideran para el uso en aplicaciones fotovoltaicas son las perovskitas híbridas orgánicas inorgánicas (HOIP, por sus siglas en inglés) con la fórmula ABX_3 donde A es un catión orgánico, B un catión metálico y X un anión haluro.^[10,11] Además de ser materiales económicamente viables y respetuosos con el medio ambiente, este tipo de perovskitas son susceptibles de ajustar su brecha de banda y otras propiedades optoelectrónicas mediante cambios en su composición.^[12] Esta circunstancia hace que las perovskitas sean particularmente atractivas como posibles materiales fotovoltaicos. Sin embargo, el tamaño del espacio químico resultante provoca que la investigación experimental de todas las perovskitas concebibles con metodologías experimentales tradicionales, sea inviable.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Diseñar nuevos materiales de perovskitas con brecha de banda y estabilidad adecuadas para la conversión de energía solar en electricidad.

1.2.2. Objetivo específico

- Explotar un programa mediante el lenguaje de programación PYTHON de aprendizaje profundo con el que se explorará el espacio químico para encontrar estructuras de perovskitas con ancho de banda y propiedades de estabilidad viables para ser utilizadas en dispositivos fotovoltaicos.

1.3. Planteamiento del problema

En los últimos 10 años, la aplicación de la inteligencia artificial ha surgido como una alternativa para resolver problemas muy complejos en ciencia e ingeniería. El aprendizaje automático (ML, por sus siglas en inglés), es un campo de la inteligencia artificial que ha tenido éxito al abordar diversos problemas de la Química física, como la construcción de mejores campos de fuerza,^[13,14] el cálculo de la energía de correlación^[15,16] junto con la predicción de reacciones químicas,^[17–19] y actividad catalítica^[20,21]. Sin embargo, la aplicación más importante de ML en Química es quizás

la exploración a gran escala del espacio químico, que a su vez permite el descubrimiento de nuevos compuestos y materiales. [22–24] En la literatura se ha reportado una serie de investigaciones que exploran las técnicas de ML para el estudio de las perovskitas. Algunos de estos reportes abordan la predicción de (i) HOIPs, que puedan sintetizarse de forma factible [25,26] (ii) perovskitas de baja dimensión con yodo y plomo [27], (iii) la energía de formación de perovskitas dobles con el anión óxido como contraión [28], (iv) la resistencia a la ruptura dieléctrica intrínseca [29,30] y (v) parámetros de celda de perovskitas dobles. [31] Una propiedad de particular interés para esta investigación doctoral es la brecha de banda, la cual se relaciona directamente con la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos. Hay varios artículos que utilizan técnicas de aprendizaje automático para predecir intervalos de banda [32–38]. Sin embargo, las investigaciones que abordan los HOIP en esta materia son escasas. Por ejemplo, Shuaihua et al. [33] utilizaron ML para predecir brechas de banda en HOIPs. Estos autores consideraron, sin embargo, centros metálicos cuyos estados de oxidación difícilmente pueden ser +2, por ejemplo, Si^{2+} , Sb^{2+} y Ti^{2+} . Otras diferencias entre nuestra investigación y la de la referencia [33] es el uso de redes neuronales (NN, por sus siglas en inglés), así como la consideración de elementos en el tercer periodo en los cationes moleculares de las HOIPs y de la degradación de los sistemas seleccionados en sales más simples. Del mismo modo, Saidi et al. [38] utilizaron procedimientos de ML para el cálculo de las brechas de banda de HOIPs. Aquí consideramos una diferencia importante de este trabajo con investigación reportada en la referencia [33] es que consideramos un número mucho mayor de centros metálicos y cationes moleculares, lo que permite una mayor exploración del espacio químico de las HOIPs.

1.4. Metodología

El aprendizaje automático es un área de la informática y una rama de la inteligencia artificial cuyo objetivo es desarrollar técnicas que permitan generalizar comportamientos a partir de información suministrada en forma de ejemplos. El aprendizaje profundo es una subcategoría del aprendizaje automático de última generación que se ocupa del uso de NN [39]. En este trabajo, utilizamos una red neuronal convolucional. Este tipo de NN emplea convoluciones en lugar de multiplicaciones de matrices en al menos una de sus capas, y está especializado en el procesamiento de datos con topologías similares a los de una rejilla. Recientemente, Xie y Grossman [35] construyeron una Red Neuronal de Grafos de Cristal (CGNN, por sus siglas en inglés) utilizando grafos que permiten el uso de estructuras cristalinas como datos de entrada. Un grafo en este contexto es un conjunto de objetos llamados vértices o nodos unidos por enlaces denominados aristas. Para crear un grafo de cristal, los nodos son los átomos y las aristas son los enlaces entre ellos. Todo el sistema está representado por vectores y nodos de diferentes longitudes y características, respectivamente. Estos vectores se caracterizan por las propiedades de los átomos, como el grupo, el período y la posición del bloque en la tabla periódica, la electronegatividad, el radio covalente, los electrones de valencia, la primera energía de ionización, la afinidad electrónica y el volumen atómico. Dicho vector de características se representa a través de una codificación que se conoce como *one hot encoding*. Ídem para las distancias interatómicas con rango entre 0.7 y 5.2 Å distribuidas en 10 categorías. Estos procedimientos permiten la consideración de vectores de tamaño constante como entradas. De este

modo, la capa de agrupación en la red neuronal se utiliza para generar un vector de características de tamaño fijo que representa un cristal. La red neuronal se entrena con cada propiedad por separado, por lo que los parámetros optimizados son diferentes para cada caso. Esta optimización se logra a través del descenso de gradiente estocástico y la retropropagación, para predecir resultados con base en cálculos hechos con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). De hecho, la CGNN mencionada anteriormente produce errores que son comparables con los que provienen de los cálculos de estructura electrónica para la mayoría de las propiedades deseadas de las perovskitas estudiadas al usar conjuntos de datos de tamaño manejable para el entrenamiento de la CGNN^[35]. Consideramos las HOIPs con estructuras ABX_3 donde A es un catión molecular monovalente, B es un catión metálico divalente y X es un anión haluro (Figura 1.1 y Tabla 1.1). Optimizamos la estructura de estas perovskitas y calculamos la brecha de banda, los índices de refracción, las energías de atomización, los volúmenes de las celdas unitarias y las densidades volumétricas con tal CGNN. El entrenamiento de dicha CGNN se detalla en la sección 3.2.

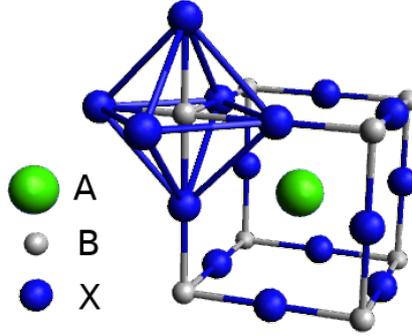


Figura 1.1: Estructura de las celdas unitarias de las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas ABX_3 investigadas en este trabajo. La esfera verde denota un catión molecular A en medio de la celda unitaria. Las esferas grises representan iones metálicos B en los vértices de la celda unitaria. La identidad de los cationes A y B se reporta en la Tabla 1.1. Finalmente, las esferas azules indican los aniones haluro X^- (F^- , Cl^- , Br^- y I^-) en los puntos medios de los bordes de la celda unitaria.

Con base en las predicciones de la CGNN, consideramos otros sistemas con (i) $A = [PH_4]^+$, $[OHPH_3]^+$, $[NH_3PH_2]^+$, $[ClNH_3]^+$, $[ClCH_2NH_3]^+$, $[CH_3PH_3]^+$, $[C_2SH_5]^+$, $[C_3SH_7]^+$, $[C_4SH_9]^+$, $[(CH_3)_3S]^+$, $[CH_3SH_2]^+$, $[NH_3SH]^+$, $[OHSH_2]^+$, $[PH_3SH]^+$, $[SH_3C]^+$ y $[SH_3]^+$ (ii) B = todos los cationes metálicos reportados en la Tabla 1.1 y (iii) $X = I^-$ para lo cual se realizó un procedimiento similar, pero solo determinamos las brechas de banda en este último caso. También calculamos las energías de descomposición de las perovskitas con brecha de banda óptimas según el proceso,



Tabla 1.1: Cationes A y B de las perovskitas estudiadas de acuerdo a la estructura mostrada en la Figura 1.1.

32 cationes moleculares (sitio A)											
$[\text{NH}_4]^+$	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$	$[\text{NH}_3\text{OH}]^+$	$[\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}]^+$	$[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$	$[\text{C}_7\text{H}_6]^+$						
$[\text{NH}_3\text{NH}_2]^+$	$[(\text{CH})_4\text{NH}_2]^+$	$[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]^+$	$[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$	$[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$	$[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$						
$[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]^+$	$[\text{C}(\text{CH}_5)\text{NH}_3]^+$	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$	$[\text{C}_2\text{NH}_6]^+$	$[\text{NC}_4\text{H}_8]^+$	$[\text{C}_2\text{OH}_5]^+$						
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$	$[\text{C}_3\text{OH}_7]^+$	$(\text{NH}_2)_3\text{C}]^+$	$[\text{C}_4\text{NH}_{10}]^+$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	$[\text{C}_4\text{OH}_9]^+$						
$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$	$[\text{C}_5\text{NH}_{12}]^+$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$	$[\text{C}_5\text{OH}_{11}]^+$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]^+$	$[\text{C}_6\text{NH}_{14}]^+$						
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$	$[\text{C}_6\text{OH}_{13}]^+$										
30 centros metálicos (sitio B)											
Ag^{2+}	Os^{2+}	Ca^{2+}	Re^{2+}	Co^{2+}	Sc^{2+}	Cr^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Sr^{2+}	Fe^{2+}	Ta^{2+}
Ga^{2+}	Tc^{2+}	Ge^{2+}	Te^{2+}	Hf^{2+}	Ti^{2+}	In^{2+}	V^{2+}	Ir^{2+}	W^{2+}	Mg^{2+}	Y^{2+}
Mn^{2+}	Zn^{2+}	Mo^{2+}	Zr^{2+}	Nb^{2+}	Ni^{2+}						

Marco teórico

2.1. Perovskitas

El nombre perovskita se debe al mineral titanato de calcio (CaTiO_3) descubierto en 1839 por Gustav Rose y nombrado así en honor a Lev Alexevich von Perovski. Posteriormente, el término perovskita se amplió para designar una clase de compuestos con estructura ABX_3 , donde A y B son dos cationes de tamaños muy diferentes, con A mayor que B, mientras que X es un anión que puede ser un ión óxido o halogenuro.^[40]

Las perovskitas son materiales importantes y versátiles del estado sólido^[41], con una gran variedad de propiedades físicas y químicas. Las perovskitas pueden ser

- aislantes^[42] o conductores^[43] e incluso semiconductores con conductividad eléctrica polarizada por espín^[44];
- pueden mostrar superconductividad^[45];
- tienen comportamientos magnéticos que van desde antiferromagnéticos a ferri y ferromagnéticos^[46];
- conductividad iónica^[47] y propiedades catalíticas^[48].

Además, las perovskitas pueden tener muchas de estas características simultáneamente, lo que da lugar a nuevas propiedades combinadas, como la multiferroicidad^[49]. Gracias a esta versatilidad, las perovskitas también son de gran interés tecnológico, con un abanico de posibles aplicaciones como materiales optoelectrónicos prometedores para usos en emisión de luz de estado sólido^[50], fotodetectores y transistores^[51], materiales de electrodos y electrolitos para pilas de combustible^[52].

Esta amplia gama de propiedades interesantes proviene en gran medida de la excepcional flexibilidad estructural y compositiva de la estructura de la perovskita. Los cationes más pequeños del sitio B con los aniones del sitio X forman octaedros BX_6 (Figura 1.1) y los vacíos entre estos octaedros son llenados por cationes A. Es importante destacar que los octaedros BX_6 pueden expandirse, contraerse e inclinarse para compensar distintas proporciones del tamaño iónico dentro de la estructura cristalina. También es posible realizar sustituciones parciales o crear vacantes en

cualquiera de los tres sitios A,B o X de la estructura de perovskita. Como resultado de esta flexibilidad, los ángulos cristalinos de perovskita puede acomodar casi todos los elementos de la tabla periódica, de una forma u otra^[43,53].

La estructura de perovskita es adoptada por muchos sólidos inorgánicos con estequiometría ABX_3 . Como se mencionó al inicio de este capítulo, el anión X puede ser un ión óxido (O^{2-}) para formar los óxidos de perovskita (ABO_3). Las propiedades electrónicas de estas perovskitas pueden ser alteradas de forma controlada por sustitución de iones en las posiciones A o B.^[54]

2.1.1. Estructuras de los óxidos de perovskitas

La estructura cristalina puede afectar muchas de las propiedades físicas importantes de un material, como sus propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas. Por lo tanto, para predecir o comprender las propiedades de un material, es esencial conocer su estructura cristalina. La estructura de la perovskita ideal es cúbica simple ($O_h, m3m$) como se puede ver en la Figura 1.1 con 4 átomos más un catión molecular A por celda unitaria. La constante de red, $2a$, es cerca de 4 Å para la mayoría de los óxidos de perovskita.

El catión B es un ión de algún metal de transición. Tradicionalmente se han empleado metales como Ti, Ni, Fe, Co o Mn, cuyos iones se encuentran localizados en el centro del octaedro de los aniones de oxígeno (sitio X). Para óxidos de perovskitas el ambiente local del sitio B tiene la simetría del grupo puntual cubico (O_h). El catión A puede ser un ión metálico monovalente, divalente o trivalente como K^+ , Na^+ , Li^+ ; Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} o La^{3+} , Pr^{3+} y Nd^{3+} . El ión A está rodeado por 12 iones oxígenos equidistantes. El ambiente local del sitio A también tiene un grupo puntual O_h .

Los alrededores del oxígeno (sitio X) no tienen una simetría de grupo puntual cúbica, sino D_{4h} . Entre los puntos B–X en la Figura 1.1 pasa un eje de simetría de orden 4 y el cristal tiene varios planos de reflexión. El ión del metal de transición (sitio B) experimentará un campo de ligando cúbico que eleva las energías de los orbitales d . Los iones oxígeno experimentan un campo de ligando axial que divide la energía de los orbitales $2p$ en dos grupos.

Existen estructuras más simples que son consideradas como pseudo-perovskitas con fórmula BO_3 con la diferencia de que el sitio A se encuentra desocupado. Ejemplos de estas pseudo-perovskitas son ReO_3 y WO_3 . Es posible formar una estructura de perovskita a partir de WO_3 por la adición de un protón o un ión alcalino en el espacio correspondiente al catión A. Estos compuestos, conocidos como bronce de tungsteno, tienen fórmula unitaria A_xWO_3 donde x varía de 0 a 1 y A es H, Li, Na, K, Rb o Cs. La estructura a menudo depende del valor de x . El compuesto WO_3 tiene una distorsión tetragonal que se vuelve cúbica para $x > 0.5$. Por ejemplo, la estructura cristalina de $NaWO_3$ es cúbica^[54].

Dentro de las perovskitas también se encuentran estructuras más complejas conocidas como perovskitas dobles. En estos sistemas las perovskitas tienen una sustitución doble de los sitios A o

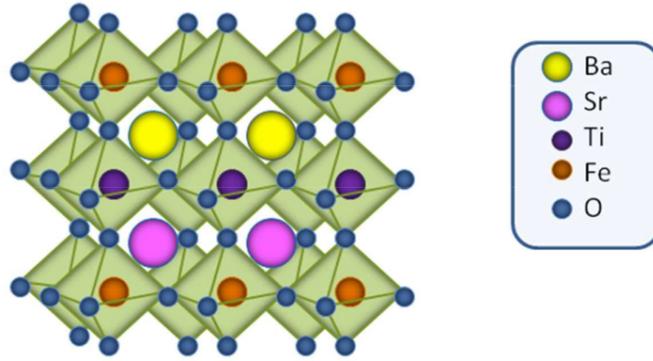


Figura 2.1: Representación esquemática la estructura cristalina de la perovskita doble que corresponde a $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiFeO}_6$ [1].

B con fórmula general $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. El sitio A está coordinado con el oxígeno mientras que los cationes de los sitios B y B' ocupan sitios intermedios en el caso de las perovskitas dobles como se observa en la Figura 2.1 [55].

Bajo la consideración de compuestos distorsionados, sustituidos y no estequiométricos, la clase de materiales de perovskita posibles es muy grande. Dentro de esta amplia gama de sistemas, se pueden encontrar ejemplos que muestran casi todos los fenómenos de estado sólido conocidos [54].

Las estructura de las perovskitas puede distorsionarse debido a las preferencias de enlace de los cationes A y B. Como se mencionó previamente, la estructura es idealmente cúbica, pero esta se puede distorsionar por inclinación o deformación del octaedro BO_6 , o por desplazamientos catiónicos. La inclinación octaédrica es el tipo más común de distorsión. Esta distorsión y los desplazamientos catiónico debidos a inestabilidades electrónicas como la distorsión de Jahn-Teller (JT) o el desplazamiento ferroeléctrico (FE) son menos comunes.

Cuando se reduce el tamaño del sitio A, el octaedro BO_6 puede inclinarse para optimizar el enlace catiónico de este sitio A, mientras que la esfera de coordinación B–O permanece relativamente inalterada. La estructura de las perovskitas es más estable cuando el factor de tolerancia Goldschmidt, t ,

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (2.1)$$

donde r_A , r_B y r_X son los radios iónicos de A, B y X respectivamente, es unitario, lo cual ocurre cuando la estructura es cúbica. De manera que, con el factor de tolerancia t se puede predecir la estabilidad de las perovskitas, con base en los tamaños relativos de los iones, defectos y efectos de la temperatura. Al respecto, los iones se desplazan, lo que da como resultado una inclinación del octaedro. Por ejemplo, la distorsión de inclinación octaédrica de CaTiO_3 disminuye el número de coordinación del catión en el sitio A, el catión Ca^{2+} , de 12 a 8. Esto afecta las propiedades físicas, magnéticas y eléctricas del sistema. [56]

La desviación de la unidad en t conlleva a distorsiones estructurales. Para una desviación corres-

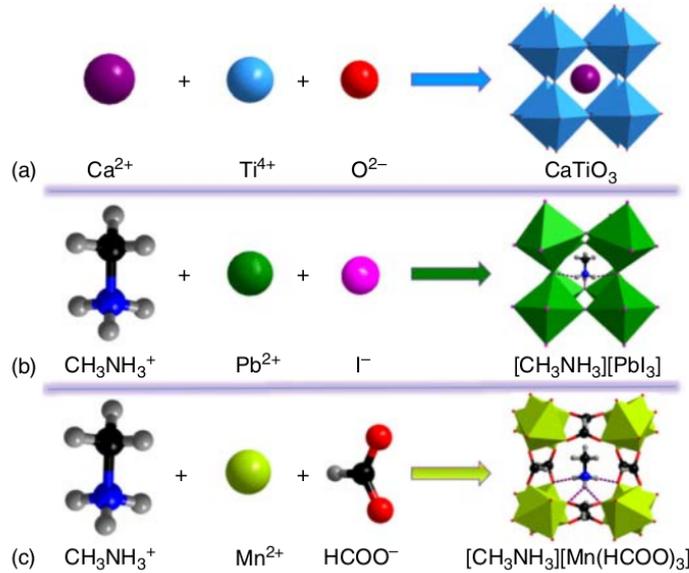


Figura 2.2: Evolución de óxidos de perovskita a perovskitas híbrido orgánico-inorgánicas (a) Ejemplo de un óxido de perovskita, CaTiO_3 . (b) Ejemplo de una perovskita híbrida con un catión orgánico en el sitio A y un halogenuro en el sitio X. (c) Ejemplo de una perovskita híbrida con un catión orgánico en el sitio A y un anión orgánico en el sitio X. Las esferas de color negro, azul, rojo y gris representan átomos de C, N, O y H respectivamente. Tomada de la referencia [2].

pendiente a un valor de $t < 1$, la estructura del cristal cambia de cúbica a tetragonal, romboédrica, ortorrómbica, etc., donde, el ángulo de enlace B–O–B disminuye del valor de 180° . La estructura de la perovskita ocurre unicamente en un rango de $0.75 \leq t \leq 1.00$.

2.1.2. Evolución de óxidos de perovskita a perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas

Los sitios A, B y X en la arquitectura de las perovskitas no están limitados a cationes metálicos y aniones de oxígeno. A través de la introducción de un catión molecular en el sitio A o un halógeno en el sitio X, se forman muchas familias de perovskitas híbridas conocidas como perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas como se observa en la Figura 2.2. También se pueden introducir aniones moleculares en el sitio X como azidas, cianuros, hipofosfitos y borohidruros [2].

Es importante destacar que la incorporación de componentes orgánicos en las estructuras de HOIPs les otorga una naturaleza electrónica y una flexibilidad estructural significativamente diferentes en comparación con sus contrapartes con aniones óxido. Tal flexibilidad permite obtener propiedades y funcionalidades que no son asequibles en los óxidos de perovskita. Además, se esperaría que la enorme variedad estructural y la variabilidad química de la HOIPs de lugar a propiedades físicas versátiles y abra oportunidades para ajustar distintas funcionalidades a través de modificaciones estructurales [57].

Cuando en el sitio X se ubican iones halogenuro ($X^- = \text{Cl}^-$, Br^- y I^-) se forman los halogenuros de perovskitas híbridos. Estos haluros son iones puente con longitud efectiva entre 3.62 y 4.40 Å. Esta condición, permite a los aniones fungir como sitios adecuados para coordinarse con los iones metálicos del sitio B. Cuando el catión del sitio B se limita a los metales del grupo 4, Pb y Sn, con carga divalente, las estructuras de perovskita BX_3 resultantes sólo pueden acomodar los cationes orgánicos monovalentes más pequeños, como el metilamonio (MA) y el formamidinio (FA), de acuerdo con los factores de tolerancia t .

Por otro lado, como el plomo es tóxico, se ha iniciado una búsqueda de haluros de perovskita más amigable con el medio ambiente como son como lo son $[\text{MA}][\text{SnX}_3]$ y $[\text{FA}][\text{SnX}_3]$ ($X = \text{Cl}$, Br y I) que son reemplazos relativamente intuitivos de los haluros de plomo^[57]. Estas perovskitas se sintetizan de manera similar a los compuestos de plomo pero requieren una atmósfera inerte. Tomando como ejemplo los compuestos de yodo, $[\text{MA}][\text{SnI}_3]$ y $[\text{FA}][\text{SnI}_3]$, estos compuestos se preparan a partir de una solución de ácido yodhídrico, H_3PO_2 acuoso, PbI_2 y $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ en gas inerte^[58]. En particular, los cristales de $[\text{MA}][\text{SnI}_3]$ y $[\text{FA}][\text{SnI}_3]$ se descomponen con bastante rapidez al exponerse a la atmósfera y deben almacenarse en una atmósfera inerte protegida. Además, también se han preparado con éxito haluros de perovskita que incorporan Ge benigno, que incluyen MAGeI_3 , FAGeI_3 y $[\text{ACA}][\text{GeI}_3]$ ($\text{ACA} = \text{acetamidinio}$)^[59].

En las HOIPs de haluro, la estructura cristalina y las interacciones huésped-huésped dependen del tamaño, la forma y la estructura eléctrica del catión orgánico, lo que da lugar a diversas transiciones de fase^[60]. En condiciones ambientales, las estructuras de haluros de HOIPs, moldeadas por cationes de aminas orgánicas monovalentes, muestran simetrías con grupos especiales ortorrómbico, trigonal, tetragonal y cúbico. Por otro lado, los cationes de amina divalentes con más configuraciones moleculares anisotrópicas, dan lugar a haluros de HOIPs con grupos espaciales monoclinicos, ortorrómbicos y trigonales. El factor t de estos haluros de perovskitas y las perovskitas dobles se puede calcular mediante la expresión,

$$t = \frac{r_{\text{Aeff}} + r_{\text{Xeff}}}{\sqrt{2}(r_{\text{B}} + 0.5h_{\text{Xeff}})}, \quad (2.2)$$

donde r_{B} representa el radio del ión metálico en el sitio B mientras que r_{Aeff} , r_{Xeff} y h_{Xeff} denotan el radio efectivo del grupo molecular del sitio A, el radio efectivo del grupo molecular del sitio X y la altura efectiva del grupo molecular del sitio X, respectivamente. Los valores calculados de t de perovskitas híbridas y perovskitas dobles se encuentran en los rangos 0.784–1.001 y 0.897–1.040, respectivamente.

Anteriormente, se pensaba que había sólo dos tipos de aminas orgánicas monovalentes, MA y FA, que se podían utilizar para obtener HOIPs fotovoltaicas debido al tamaño limitado de la cavidad de la perovskita. Tomando los haluros de plomo como ejemplo, el cloruro y bromuro de plomo (MAPbCl_3 y MAPbBr_3) cristalizan en el grupo espacial cúbico en condiciones ambientales (Figura 2.3a), mientras que el compuesto con yodo MAPbI_3 tiene una simetría tetragonal (Figura

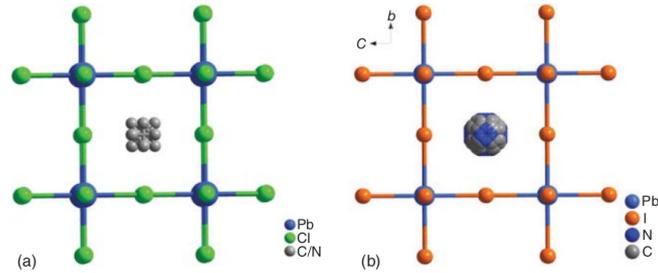


Figura 2.3: Estructuras cristalinas de (a) MAPbCl_3 (estructura cúbica) y (b) MAPbI_3 (estructura cúbica) con MA = metilamonio. La Figura fué tomada de la referencia [2]

2.3b). Como el catión MA no tiene simetría tetragonal o cúbica, dicho catión tiene que cambiar rápidamente de conformación para cumplir con el requisito de simetría de las estructuras de perovskita. La menor simetría del MAPbI_3 , comparada con sus análogos de cloruro y bromuro podría atribuirse al mayor tamaño del halogenuro que la estructura de perovskita puede acomodar. Los compuestos tienen simetría cúbica a temperatura ambiente [2], mientras que el análogo FAPbI_3 se ha establecido como trigonal en algunos estudios [59]. Además, el radio iónico del sitio B juega un papel muy importante en la estructura y simetría del cristal. Como ya se mencionó, Sn^{2+} y Ge^{2+} pueden ser usados para reemplazar el catión Pb^{2+} para obtener haluros de HOIPs que tengan menos efectos adversos sobre el ambiente.

2.2. Celdas solares

La energía fotovoltaica es el resultado de la conversión directa de la luz solar en electricidad y los dispositivos empleados para este fin son las celdas solares. Las celdas solares forman parte de los dispositivos para obtener energías de manera amigable con el medio ambiente, conocidos como energías renovables, los cuales han aumentado (aunque lentamente) su importancia frente a la conversión de electricidad de los combustibles fósiles. Recientemente, se han fabricado celdas solares inorgánicas basadas en cristales de silicio, telurio de cadmio, o seleniuro de cobre, indio y germanio (CIGS, por sus siglas en inglés) exhibiendo una eficiencia de conversión de energía relativamente alta, por ejemplo hasta de un 27.6% en las celdas de silicio. [61]

Las celdas solares híbridas orgánico-inorgánicas de perovskitas han ganado gran importancia en los últimos años por el acelerado crecimiento en su rendimiento a un bajo costo. [62] En esta sección se abordará primero el funcionamiento general de las celdas solares para luego considerar las celdas solares de perovskitas.

2.2.1. Funcionamiento de una celda solar

Las celdas solares convierten la luz solar en electricidad. La eficiencia de una celda solar se define como la relación entre la energía eléctrica producida por la celda solar y la energía lumínica incidente. Existen tres conceptos importantes potencia, intensidad solar y corriente para discutir la eficiencia de celdas solares. La potencia de un circuito eléctrico es el producto del voltaje y la corriente. La intensidad de la luz es la potencia de la luz por unidad de área. [63]

El espectro de emisión del Sol puede ser dividido en colores o intervalos de longitud de onda (Figura 2.4). Este espectro comúnmente se muestra a un coeficiente de masa de aire de 1.5 (AM1.5). Este coeficiente AM o *Air Mass* se define como la cantidad de aire que tienen que atravesar los rayos precedentes del Sol hasta una localización determinada. [64] Dicho coeficiente es usado con frecuencia para caracterizar la eficiencia de celdas solares, bajo condiciones estandarizadas.

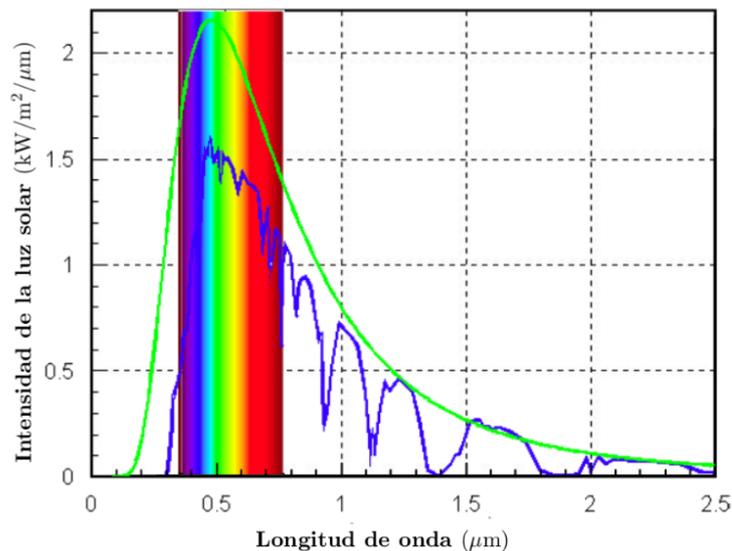


Figura 2.4: Espectro de emisión de la luz solar. La línea azul representa el espectro de luz solar a AM1.5, la línea verde muestra la radiación del cuerpo negro a la temperatura de la superficie solar y la banda de colores indica la región del visible. [3]

La absorción de la luz y la generación de un par electrón hueco es fundamental para la operación de una celda solar. Cuando la energía de un fotón es igual o mayor que la brecha de banda del material, el fotón puede ser absorbido y excitar un electrón hacia la banda de conducción. Por otro lado, los fotones incidentes sobre la superficie de un semiconductor se reflejarán en la superficie superior, serán absorbidos en el material o se transmitirán a través del material. Para los dispositivos fotovoltaicos, la reflexión y la transmisión se consideran mecanismos de pérdida de fotones que no se absorben y no generan energía.

El coeficiente de absorción (α) determina hasta qué punto la luz de una longitud de onda (λ)

particular debe penetrar en el material antes de ser absorbida. En un material con un bajo coeficiente de absorción, la luz se absorbe pobremente, y si el material es lo suficientemente delgado, este parecerá transparente a esa longitud de onda. El coeficiente de absorción depende del material y también de la longitud de onda de la luz que esté siendo absorbida. La relación entre α y λ hace que diferentes longitudes de onda penetren diferentes distancias en un semiconductor antes de que la mayor parte de la luz sea absorbida. La profundidad de absorción está dada por el inverso del coeficiente de absorción (α^{-1}). Tal profundidad es un parámetro útil que indica la distancia en el material en el que la intensidad de la luz se reduce aproximadamente a un 36 % de su intensidad original, o, alternativamente, que se haya reducido un factor de $1/e$. Así, una longitud de onda λ con un valor de α grande, se absorbe en una distancia corta de la superficie.

La energía de un fotón (E_f) es un factor clave en la determinación de su absorción o transmisión de energía. Sólo si el fotón tiene la suficiente energía, el electrón se excitará a la banda de conducción desde la banda de valencia. Los fotones que llegan a un material semiconductor se pueden dividir en tres grupos en función de su energía en comparación con la brecha de banda (E_{bb}) del semiconductor: (i) $E_f < E_{bb}$, los fotones solo interactúan débilmente con el semiconductor, pasando a través de éste como si fuera transparente. (ii) $E_f = E_{bb}$, los fotones tienen suficiente energía para crear un par electrón-hueco y ser absorbidos eficientemente. (iii) $E_f > E_{bb}$, los fotones con energía mayor que la brecha de banda son más fuertemente absorbidos por el material. Sin embargo, para aplicaciones fotovoltaicas, el excedente de la energía del fotón con respecto a la brecha de banda se desperdicia cuando los electrones rápidamente vuelven a la banda de conducción en un proceso térmico.^[3] Por ejemplo, para el silicio cuya brecha de banda es 1.1 eV, fotones con 2 eV perderán $2.0 \text{ eV} - 1.1 \text{ eV} = 0.9 \text{ eV}$.

La tasa de generación es el número de electrones generados en cada punto del dispositivo debido a la absorción de fotones. Si se ignora la reflexión, la cantidad de luz que es absorbida por un material depende del coeficiente de absorción y del espesor del material absorbente. La intensidad de la luz en cualquier punto del dispositivo se puede calcular según la ecuación:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (2.3)$$

dónde α es el coeficiente de absorción en cm^{-1} ; x es la distancia en el material (espesor) en que se calcula la intensidad de la luz, mientras que I_0 es la intensidad de la luz en la superficie.

El número de pares electrón-hueco que se genera en una celda solar se calcula mediante la derivada de la ecuación anterior con respecto a x para obtener la generación (G) en cualquier punto del dispositivo:

$$G(x) = \alpha N_0 e^{-\alpha x}, \quad (2.4)$$

dónde N_0 = flujo de fotones en la superficie por unidad de área por unidad de tiempo.

Cualquiera de los electrones que exista en la banda de conducción está en un estado metaestable. Con el tiempo, dicho se estabilizará a un estado de menor energía en la banda de valencia y eliminará de manera efectiva un hueco. Este fenómeno se denomina recombinación y está asociado con la vida útil del material. La recombinación es el proceso opuesto a la generación (ecuación 2.4).

El proceso de generación de energía no depende únicamente del número de electrones que se puedan generar, sino también del material a través del cual se mueven dichos electrones. Tales electrones se mueven a través de dos tipos de materiales semiconductores, desde los tipo n que tienen alta concentración de electrones hacia los tipo p que tienen una alta concentración de huecos. A la inversa, el flujo de huecos se lleva a cabo desde semiconductores tipo p hacia semiconductores de tipo n . La interfaz de estos dos materiales se denomina unión P-N. [3]

Existen cuatro parámetros importantes para caracterizar una celda solar: la corriente de corto circuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia. La I_{sc} es la corriente a través de la celda cuando la resistencia es cero (es decir, cuando se está en cortocircuito). Para una celda solar ideal la corriente de cortocircuito y la corriente inducida por la luz son idénticas. Por lo tanto, la corriente de cortocircuito es la corriente más grande que puede extraerse de una celda solar. Esta corriente depende de: el área de la celda, el número de fotones incidentes, el espectro de la luz incidente, las propiedades ópticas (absorción y reflexión) de la celda y de la probabilidad de colección. El voltaje en circuito abierto, V_{oc} , es la tensión máxima disponible de una celda solar la cual se produce cuando el circuito está abierto y tiene una intensidad igual a 0. Este voltaje es una medida de la cantidad de la propiedad física de recombinación en el dispositivo. La I_{sc} disminuye al aumentar la brecha de banda, el voltaje de circuito abierto se incrementa a medida que la brecha de banda crece. En condiciones de corto circuito o de circuito abierto, la potencia de la celda solar es cero (Figura 2.5). El factor de llenado es un parámetro que, en conjunto con I_{sc} y V_{oc} , determina la potencia máxima del dispositivo. El FF se define como el cociente de el producto del voltaje y la corriente a la potencia máxima, sobre el producto entre V_{oc} y I_{sc} . Gráficamente, el FF es el área del rectángulo más grande que se ajusta en la curva IV (Figura 2.5).

La eficiencia es el parámetro más comúnmente utilizado para comparar el rendimiento de celdas solares. Este parámetro se define como la relación entre la producción de energía de la celda solar y la energía entrante del sol. Cada fotón que proviene del sol con energía suficiente es absorbido por el material e idealmente generará un par electrón hueco que pueda moverse para generar voltaje. El rendimiento aquí debería ser de un electrón por fotón, pero el cociente de electrones generados partidos por el número de fotones incidentes es menor a 1 y se denomina eficiencia cuántica (QE por sus siglas en inglés). [63] Además de reflejar el rendimiento de la propia celda solar, la eficiencia depende del espectro y la intensidad de la luz solar incidente y la temperatura. Por lo tanto, las condiciones bajo las cuales se mide la eficiencia se deben controlar cuidadosamente con el fin de comparar el rendimiento entre dispositivos. Las celdas solares terrestres se miden en condiciones AM1.5 y a una temperatura de 25°C. Las celdas solares destinadas a su uso en el espacio se miden en condiciones AM0. [3]

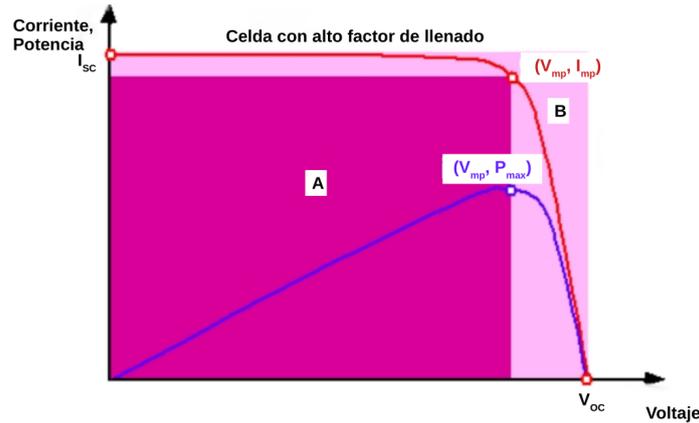


Figura 2.5: Gráfico de la corriente producida en la celda (línea roja) y la potencia (línea azul), como función del voltaje. También se muestran los puntos de las corrientes de cortocircuito (I_{sc}) y el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) así como el punto de máxima potencia (V_{mp} , I_{mp}).^[3]

2.2.2. Celdas solares de perovskitas

Las celdas solares de perovskitas (PSCs, por sus siglas en inglés) tienen como principal distintivo el material semiconductor utilizado. En general, un vidrio conductor transparente sirve como sustrato donde se deposita un contacto selectivo de electrones (configuración n-i-p) o selectivo de huecos (configuración p-i-n), seguido de la capa absorbente de perovskita, y finalmente por la capa selectiva de huecos o electrones y un contacto de metal. Los dispositivos con estructura mesoporosa (Figura 2.6(a)), están basados en películas gruesas de nanopartículas de alúmina y dióxido de titanio infiltradas con un material de perovskita. Este tipo de arquitectura generalmente requiere un paso de sinterización a alta temperatura, lo que excluye el uso de plásticos con puntos de fusión bajos como materiales de soporte. Una alternativa simplificada, a menudo de baja temperatura, omite la capa mesoporosa y se denomina PSC plana n-i-p (Figura 2.6(b)) o plana p-i-n (Figura 2.6(c)), según la secuencia de capas. Para la primera, el orden de la celda es un óxido conductor transparente, seguido de una capa selectiva de electrones, luego una capa de perovskita, una capa selectiva de huecos, y finalmente conexiones metálicas por donde se movilizan los electrones, mientras que para la configuración p-i-n, los contactos están invertidos. En la Figura 2.6(d) se muestran los dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple (tándems), en los que se apilan dos absorbentes con diferente brecha de banda, los cuales son prometedores por su bajo costo y potencial para superar el límite de eficiencia Shockley-Queisser de arquitecturas de unión única.^[4]

2.3. Grafos

La teoría de grafos es un campo de las matemáticas cuyo desarrollo ha estado motivado por sus aplicaciones. En sus orígenes se utilizó para la resolución de juegos matemáticos y para el estudio de circuitos eléctricos. No obstante, la teoría de grafos puede usarse para analizar cualquier situación en la que intervenga un conjunto de elementos en el que varios pares de ellos estén relacionados

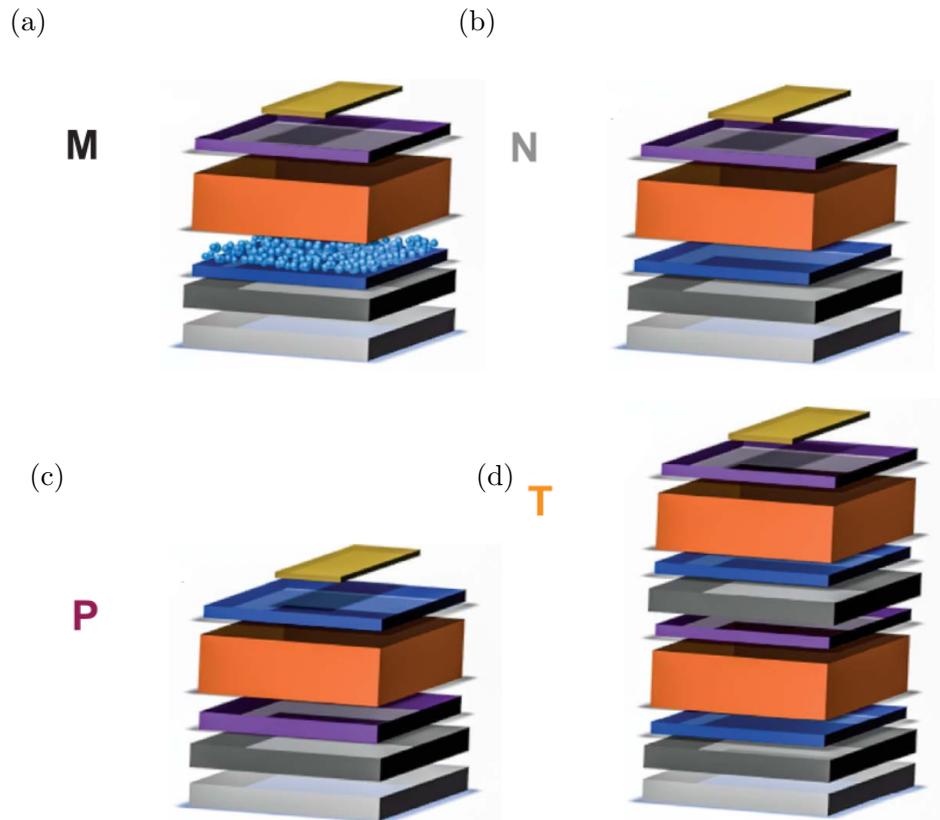


Figura 2.6: Diferentes arquitecturas de las celdas solares de perovskita a) mesoporosa, b) plana n-i-p, c) plana p-i-n y d) tándem. Sustrato de vidrio en gris, óxido conductor transparente en verde, capa selectiva de electrones en azul, capa de perovskita en naranja, capa selectiva de huecos en morado y contacto metálico en amarillo. ^[4]

por una misma propiedad, como puede ser un circuito eléctrico, una red de carreteras, una red de comunicaciones, redes neuronales, moléculas y cristales en química, etc.

Cualquier objeto matemático que involucre puntos y conexiones entre ellos puede llamarse grafo. Si todas las conexiones son unidireccionales, se llama digrafo.^[65] Existen varias definiciones matemáticas de grafo, una de estas es que un grafo $G = (V, E)$ consiste en un conjunto finito V , cuyos elementos reciben el nombre de vértices, y un conjunto E de pares de elementos de V , cuyos elementos se conocen como aristas. Si u, v es una arista de G , se dice que los vértices u y v son adyacentes y se llamará a u y v extremos de una arista. Existen algunas variaciones de la idea de grafo como: grafo simple (2.7(a)) el cual no es dirigido y no tiene más de una arista entre dos vértices; pseudografo (2.7(b)) en donde se permiten aristas cuyos extremos coinciden (lazos) y tienen bucles; multigrafo (2.7(c)) que tiene varias aristas entre dos vértices y se diferencia del pseudografo en que no tiene bucles; y digrafo o grafo dirigido (2.7(d)) en el que se asigna un orden a los extremos de cada arista.^[5]

En Química, los grafos pueden representar diferentes objetos químicos: moléculas, reacciones químicas, cristales, polímeros, cúmulos, etc. La característica común de los sistemas químicos es la presencia de sitios y conexiones entre ellos. Los sitios pueden ser átomos, moléculas, fragmentos moleculares, grupos de átomos, intermediarios, orbitales, etc. Las conexiones entre sitios pueden representar enlaces de cualquier tipo, interacciones enlazadas y no enlazadas, pasos de reacción elementales, reordenamientos, etc.^[66]

Una molécula se puede representar como un grafo simple si sólo tiene enlaces simples o como un multigrafo si tiene enlaces dobles o triples, donde los átomos son los nodos y los enlaces las aristas. Estos grafos pueden ser representados en forma matricial, a través de una matriz de adyacencia \mathbf{A} de dimensión $\mathbf{A} \times \mathbf{A}$. La Figura 2.8 muestra como ejemplo el grafo simple de la molécula 2-metilpentano y su correspondiente matriz de adyacencia. Esta matriz representa el conjunto completo de conexiones entre pares de átomos adyacentes. El elemento a_{ij} de la matriz es 1 si los vértices v_i y v_j son adyacentes (es decir que los átomos i y j están enlazados) y 0 en caso contrario:

$$[A]_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } a_{ij} \in \mathbf{E}(G), \\ 0 & \text{en caso contrario.} \end{cases}$$

donde $\mathbf{E}(G)$ es el conjunto de las aristas del grafo. La suma de la i -ésima fila de la matriz de adyacencia se llama grado del vértice, denotado por δ_i y definido como:

$$\delta_i \equiv \sum_{j=1}^A a_{ij}.$$

La matriz de adyacencia de un grafo simple es simétrica ($a_{ij} = a_{ji}$ para todo i, j) y además los elementos de la diagonal principal son cero, $a_{ii} = 0$ para todo i . También se puede definir la matriz de adyacencia para pseudografos (aparece un 1 en la posición a_{ii} si en el vértice v_i hay un lazo), multigrafos (indicando en la posición a_{ij} el número de aristas que unen los vértices v_i y v_j)

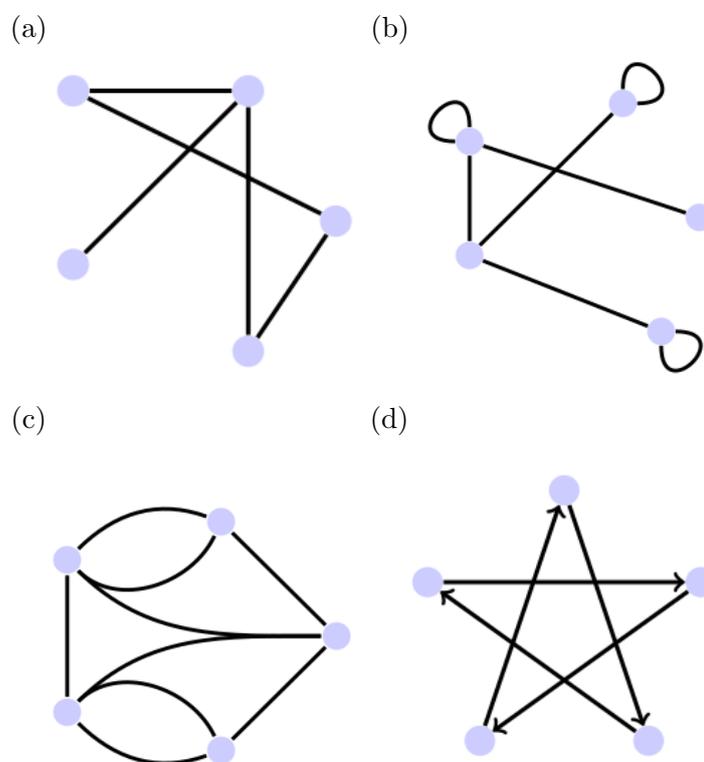
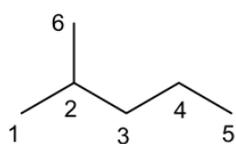


Figura 2.7: Ejemplos de grafos (a) simple, (b) pseudografo, (c) multigrafo y (d) grafo dirigido. [5]



$$\mathbf{A} = \begin{array}{c|cccccc|c} \text{Atom} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \delta_i \\ \hline 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 3 \\ 3 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 4 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 6 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

Figura 2.8: Matriz de adyacencia \mathbf{A} y grados de vértice δ_i del 2-metilpentano.

y grafos dirigidos (en este caso, la matriz puede dejar de ser simétrica).

2.4. Redes neuronales artificiales

Las redes neuronales artificiales son comúnmente usadas para mejorar la ejecución de computadoras en tareas como el reconocimiento de voz, la visión por ordenador y el procesamiento del lenguaje natural. Una red neuronal es un sistema de programas y estructuras de datos que busca aproximarse al funcionamiento del cerebro humano, ya que está constituido por muchas unidades sencillas de procesamiento llamadas neuronas.^[67]

Una neurona artificial (Figura 2.9) está conformada por un conjunto de entradas x_i , unos pesos sinápticos w_i los cuales pueden tomar valores positivos, negativos o cero, indicando en este último caso que no existe conexión entre las neuronas. Estos pesos se denominan parámetros del modelo. La neurona también tiene una función de propagación o suma ponderada (también conocida como función de entrada) con un umbral w_0 (también llamada sesgo o *bias*), una función de activación y una salida (en algunos casos una función de salida).^[68] Estos sistemas aprenden y se forman a sí mismos, en lugar de ser programados de forma explícita, y sobresalen en áreas donde la detección de soluciones o características es difícil de expresar con la programación convencional. Para realizar el aprendizaje automático, normalmente, se intenta minimizar una función de pérdida que evalúa la red en su totalidad. Los valores de los pesos de las neuronas se van actualizando buscando reducir el valor de la función de pérdida. Este proceso se realiza mediante un proceso que en inglés se conoce como *back propagation*.^[69]

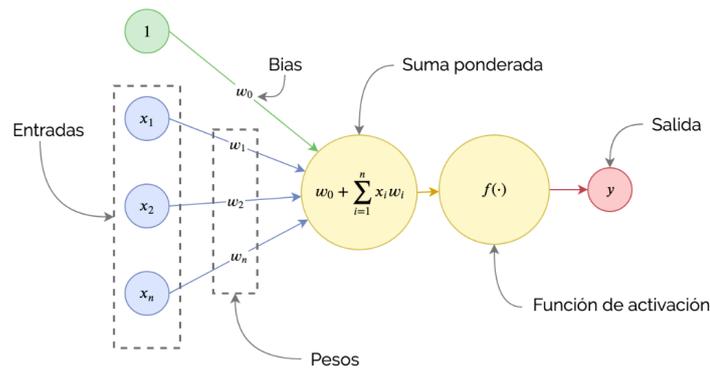


Figura 2.9: Esquema de una neurona artificial

La función de entrada permite combinar las entradas simples, pues la neurona trata los valores de entrada como si fueran uno, esto se conoce como entrada global. Algunas de las funciones de entrada más comúnmente utilizadas y conocidas son:^[70]

1. **Sumatoria de las entradas pesadas:** es la suma de todos los valores de la entrada a la neurona, multiplicados por sus pesos correspondientes.

$$\sum_j n_{ij} w_{ij}, \text{ con } j = 1, 2, \dots, n. \quad (2.5)$$

2. **Productoria de las entradas pesadas:** es el producto de todos los valores de entrada a la neurona, multiplicados por sus pesos correspondientes.

$$\prod_j n_{ij} w_{ij}, \text{ con } j = 1, 2, \dots, n. \quad (2.6)$$

3. **Máximo de las entradas pesadas:** solamente toma en consideración el valor de entrada máximo, previamente multiplicado por su peso correspondiente.

$$\max_i n_{ij} w_{ij}, \text{ con } j = 1, 2, \dots, n. \quad (2.7)$$

Se denomina arquitectura a la topología o estructura en la que las distintas neuronas constituyentes de la red neuronal se asocian. En una red neuronal artificial, los nodos se conectan por medio de sinapsis. La estructura de conexiones sinápticas resultantes determina el comportamiento de la red. Las conexiones sinápticas son direccionales, es decir, la información sólo puede fluir en un sentido (desde la neurona presináptica a la neurona postsináptica). En general, las neuronas se suelen agrupar en unidades estructurales denominadas capas. Dentro de una capa las neuronas pueden agruparse formando grupos neuronales. Dentro de una misma capa o agrupación, las neuronas suelen ser del mismo tipo. El conjunto de una o más capas constituye una red neuronal. Podemos distinguir tres tipos de capas:

- la capa de entrada, la cual es la capa que recibe directamente la información de la fuente externa de la red,
- las capas ocultas, las cuales se encuentran internas en la red y no tienen contacto directo con el entorno exterior. El número de capas ocultas puede estar entre cero y un número elevado. Las neuronas de las capas ocultas pueden estar interconectadas de distintas maneras, lo que determina, junto con su número, las distintas topologías de redes neuronales, y finalmente
- la capa de salida, la cual recibe la información procesada y la devuelve al exterior.

2.4.1. Aprendizaje de una red neuronal

El aprendizaje es el ajuste de los parámetros libres de la red a partir de un proceso de estimulación por el entorno que la rodea. En la mayoría de los casos, el aprendizaje consiste en determinar un conjunto de pesos sinápticos que permita a la red realizar correctamente el tipo de procesamiento deseado. Al construir un sistema neuronal, se parte de un cierto modelo de neurona y de una determinada arquitectura de red, estableciéndose los pesos sinápticos iniciales como nulos o aleatorios. Para que la red resulte operativa es necesario entrenarla. El entrenamiento o aprendizaje se puede llevar a cabo a dos niveles:

- A través del modelado de las sinápsis, que consiste en modificar los pesos sinápticos siguiendo una cierta regla de aprendizaje, construida normalmente a partir de la reducción de una función de pérdida (también conocida como función error o coste), que mide la eficacia actual de la operación de la red. La modificación que se debe realizar a dichos pesos está dada por,

$$\Delta w_{ij}(t-1) = w_{ij}(t) + \Delta w_{ij}(t), \quad (2.8)$$

donde $w_{ij}(t)$ es el peso que conecta las neuronas i y j en la iteración t . El proceso de aprendizaje es usualmente iterativo, actualizándose los pesos de la manera anterior, una y otra vez, hasta que la red neuronal alcanza el rendimiento deseado.

- A través de la creación o destrucción de neuronas; en el cual se lleva a cabo una modificación de la propia arquitectura de la red.

Los algoritmos de aprendizaje se basan usualmente en métodos numéricos iterativos que tratan de reducir una función de coste, lo que puede dar lugar a veces a problemas en la convergencia del algoritmo. La convergencia es una manera de comprobar si una determinada arquitectura, junto a su regla de aprendizaje, es capaz de resolver un determinado problema. En el proceso de aprendizaje es importante distinguir entre el nivel de error alcanzado al final de la fase de aprendizaje para el conjunto de datos de entrenamiento, y el error que la red ya entrenada comete ante patrones no utilizados en el aprendizaje, lo cual mide la capacidad de generalización de la red. Generalmente, una buena generalización es más importante que un error muy pequeño en el entrenamiento, pues ello indicará que la red ha capturado el mapeo subyacente en los datos. Los dos tipos de aprendizaje que existen son:

1. Aprendizaje supervisado.
2. Aprendizaje no supervisado.

Otro criterio que se puede utilizar para diferenciar las reglas de aprendizaje se basa en considerar si la red puede aprender durante su funcionamiento habitual o si el aprendizaje supone la desconexión de la red, es decir, su inhabilitación hasta que el proceso termine. En el primer caso, se trataría de un aprendizaje *online*, mientras que el segundo es lo que se conoce como *offline*.

El término *online* generalmente se reserva para el caso en que los ejemplos se extraen de un flujo de ejemplos creados continuamente en lugar de un conjunto de entrenamiento de tamaño fijo sobre el que se realizan varias pasadas.^[71] En este tipo de aprendizaje se entrenan el clasificador cuando una nueva instancia de datos está disponible en tiempo de ejecución. Más específicamente, el clasificador de la técnica de aprendizaje automático *online* se entrena siempre que el resultado de la comparación entre el valor de predicción y el comportamiento real está disponible.^[72]

Cuando el aprendizaje es *offline*, se distingue entre una fase de aprendizaje o entrenamiento y una fase de operación o funcionamiento, existiendo un conjunto de datos de entrenamiento y un conjunto de datos de test o prueba, que serán utilizados en la fase correspondiente. Además, los pesos de las conexiones permanecen fijos después de que termina la etapa de entrenamiento

de la red. Debido precisamente a su carácter estático, estos sistemas no presentan problemas de estabilidad en su funcionamiento.

2.4.1.1. Aprendizaje supervisado

En el aprendizaje supervisado se presenta a la red neuronal un conjunto de ejemplos de entrada, junto con la salida deseada u objetivo, e iterativamente la NN ajusta sus pesos hasta que la salida sea la deseada, utilizando para ello información detallada del error que se comete en cada paso. Aquí el objetivo es aprender un mapeo de las entradas x a las salidas y .^[73]

En este tipo de aprendizaje se suelen considerar, a su vez, tres formas de llevarlo a cabo, que dan lugar a los siguientes aprendizajes supervisados: aprendizaje por corrección de error, por refuerzo y estocástico.

Aprendizaje por corrección de error: Consiste en ajustar los pesos w de las conexiones de la NN en función de la diferencia entre los valores deseados y los obtenidos a la salida de la red, es decir, en función del error cometido en la salida.^[74]

Un ejemplo de este tipo de algoritmos lo constituye la regla de aprendizaje del perceptrón, utilizada en el entrenamiento de la red del mismo nombre que desarrolló Rosenblatt en 1958.^[75] Esta es una regla muy simple: para cada neurona en la capa de salida se calcula la desviación a la salida objetivo como el error e , de la siguiente manera:

$$e_k(n) = d_k(n) - y_k(n), \quad (2.9)$$

donde $e_k(n)$ corresponde al error de la salida para la muestra n de la neurona k , $d_k(n)$ es el valor destino esperado a la salida para la muestra n y $y_k(n)$ es la salida obtenida en la neurona k para la muestra n . Este error luego se utiliza para cambiar los pesos sobre la conexión de la neurona precedente. El cambio de los pesos por medio de la regla de aprendizaje del perceptrón se realiza según la siguiente regla:

$$\Delta w = e(n)x(n), \quad (2.10)$$

$$\Delta \theta = e(n), \quad (2.11)$$

donde $\Delta \theta$ es la modificación que se debe realizar al umbral y Δw es la modificación que se debe realizar a los pesos. La regla de aprendizaje del perceptrón puede ser expresada como sigue:

$$w^{\text{nuevo}} = w^{\text{viejo}} + \Delta w, \quad (2.12)$$

$$\theta^{\text{nuevo}} = \theta^{\text{viejo}} + \Delta \theta, \quad (2.13)$$

La regla del perceptrón consiste en agregar a cada peso el producto del error generado por la neurona con las entradas correspondientes. de manera que se dan 3 casos posibles:

1. El error es cero y los pesos no se modifican.
2. El error es 1 y a cada peso se le agrega exactamente la entrada correspondiente.
3. El error es -1 y a cada peso se le subtrae exactamente la entrada correspondiente.

Si se aplica esta regla al perceptrón con distintas muestras, hasta que el error sea cero se obtendrá una NN que pueda generar exactamente las salidas deseadas para determinadas entradas logrando así que el este aprenda una función.

Aprendizaje por refuerzo: Este tipo de aprendizaje representa una situación intermedia entre el aprendizaje supervisado y no supervisado. Como en el primer caso, se emplea información sobre el error cometido, pero en este caso existe una única señal de error que representa un índice global del rendimiento de la red, en donde un agente autónomo debe aprender a realizar una tarea por ensayo y error, sin ninguna guía del operador humano (solamente se le indica lo bien o lo mal que está actuando). Como en el caso del aprendizaje no supervisado, no se suministra explícitamente la salida deseada.^[76]

Aprendizaje estocástico: Consiste en realizar cambios aleatorios en los valores de los pesos de las conexiones de la red y evaluar su efecto a partir del objetivo deseado y de distribuciones de probabilidad. En el aprendizaje estocástico se suele hacer una analogía en términos termodinámicos, asociando a la red neuronal con un sólido físico que tiene cierto estado energético. La energía de la NN representa su grado de estabilidad, de tal forma que el estado de mínima energía correspondería a una situación en la que los pesos de las conexiones conllevan a que su funcionamiento sea el que más se ajusta al objetivo deseado.^[77]

De acuerdo con lo anterior, el aprendizaje consiste en realizar un cambio aleatorio de los valores de los pesos y determinar la energía de la red (habitualmente la función energía es una función de Liapunov). Si la energía es menor después del cambio, es decir, si el comportamiento de la red se acerca al deseado, se acepta el cambio; si, por el contrario, la energía no es menor, se aceptaría el cambio en función de una distribución de probabilidades preestablecida.

2.4.1.2. Aprendizaje no supervisado

El aprendizaje no supervisado se puede describir genéricamente como la estimación de la función densidad de probabilidad que describe la distribución de patrones (espacio de entrada), el aprendizaje no requieren de influencia externa para ajustar los pesos de las conexiones entre sus neuronas. La red no recibe ninguna información por parte del entorno que le indique si la salida generada en respuesta a una determinada entrada es o no es correcta.^[73]

Estas redes deben encontrar las características, regularidades, correlaciones o categorías que se puedan establecer entre los datos que se presenten en su entrada. Existen varias posibilidades en cuanto a la interpretación de la salida de estas redes, que dependen de su estructura y del algoritmo de aprendizaje empleado.

En algunos casos, la salida representa el grado de familiaridad o similitud entre la información que se le está presentando en la entrada y los datos que se le presentaron a la NN previamente. En otro caso, podría realizar una agrupación (*clustering*)^[76] o establecimiento de categorías, indicando la red a qué categoría pertenece la información presentada a la entrada, siendo la propia NN responsable de encontrar las categorías apropiadas a partir de las correlaciones entre las informaciones presentadas. En cuanto a los algoritmos de aprendizaje no supervisado, en general se suelen considerar dos tipos, que dan lugar a los siguientes aprendizajes: aprendizaje hebbiano y aprendizaje competitivo y comparativo.

Aprendizaje hebbiano: Este algoritmo de aprendizaje es la base de muchos otros métodos de aprendizaje. El aprendizaje hebbiano pretende medir la familiaridad o extraer características de los datos de entrada. El fundamento es una suposición bastante simple: si dos neuronas N_i y N_j toman el mismo estado simultáneamente (ambas activas o ambas inactivas), el peso de la conexión entre ambas se incrementa.

Las entradas y salidas permitidas a la neurona son: $-1, 1$ o $0, 1$ (neuronas binarias). Esto puede explicarse porque la regla de aprendizaje de Hebb se originó a partir de la neurona biológica clásica, que solamente puede tener dos estados: activa o inactiva.^[78]

Aprendizaje competitivo y comparativo: Este tipo de aprendizaje se orienta a la agrupación o clasificación de los datos de entrada. Como característica principal del aprendizaje competitivo, se puede decir que, si se determina que un patrón nuevo pertenece a una clase reconocida previamente, entonces la inclusión de este nuevo patrón a esta clase cambiará la representación de la misma. Si se determinó que el patrón de entrada no pertenece a ninguna de las clases reconocidas anteriormente, entonces la estructura y los pesos de la red neuronal serán ajustados para reconocer la nueva clase.^[79]

2.4.1.3. Detención del proceso de aprendizaje

Para determinar cuándo se detendrá el proceso de aprendizaje, es necesario establecer una condición de detención. Normalmente, el entrenamiento se detiene cuando el cálculo del error cuadrado sobre todos los ejemplos de entrenamiento ha alcanzado un mínimo o cuando para cada uno de los ejemplos dados, el error observado está por debajo de un determinado umbral. Para controlar el proceso del aprendizaje, la mayor parte de las herramientas de las redes neuronales muestran estos errores utilizando gráficos especiales. Estos gráficos no son utilizados para el aprendizaje, si no que se utilizan solamente para dar un indicio del proceso en sí mismo. Otra condición de detención del

aprendizaje puede ser cuando un cierto número de ciclos y/o pasos de entrenamiento hayan sido completamente corridos.

Luego de alcanzarse la condición de detención, los pesos no se volverán a cambiar. El aprendizaje de la NN bajo consigo la determinación de una función que es exactamente la “instrucción” de cómo la salida será calculada a partir de un vector de entrada. El orden en que los ejemplos de entrenamiento se presentan a la red neuronal es otro tema importante. En general se ha observado que en la mayoría de los casos es beneficioso realizarlo en forma aleatoria.

2.4.2. Codificación de los datos de entrada

Los datos de entrada tienen que ser codificados, o sea, deben hallarse valores apropiados para representar las características que se espera que la red aprenda. Se distinguen dos tipos de variables a ser codificadas: variables o atributos numéricos y variables o atributos categóricos. Un atributo numérico es aquel que puede tomar cualquier valor dentro de un cierto intervalo $[a, b]$, mientras que un atributo categórico solo puede tomar valores discretos.

2.4.3. Validación de una red neuronal

Después del proceso de entrenamiento, los pesos de las conexiones en la red neuronal quedan fijos. Como paso siguiente se debe comprobar si la red neuronal puede resolver nuevos problemas diferentes de los que ha sido entrenada. Por lo tanto, con el propósito de validar la red neuronal se requiere de otro conjunto de datos, denominado conjunto de validación.

Cada ejemplo del conjunto de evaluación contiene los valores de las variables de entrada, con su correspondiente solución; pero ahora esta solución no se le es otorgada a la red neuronal. Luego, se compara la solución calculada para cada ejemplo de validación con la solución ya conocida. [71]

2.4.4. Hiperparámetros de una red neuronal

Los parámetros que se modifican manualmente en una red neuronal se denominan hiperparámetros. Estos son muy importantes para lograr un buen desempeño y el objetivo es encontrar los que mejor se adapten al problema que se requiere resolver. Algunos ejemplos son: función de activación, función de pérdida, algoritmos de optimización, tasa de aprendizaje, tamaño del lote, épocas y número de capas. [71]

2.4.4.1. Funciones de activación

Las neuronas artificiales tienen diferentes estados de activación; algunas de ellas solamente dos, pero otras pueden tomar cualquier valor dentro de un conjunto determinado. La función de activación calcula el estado de actividad de una neurona; transformando la entrada global ($\sum_{i=1}^n W_i x_i$), menos

el umbral (W_0) en un valor (estado) de activación, cuyo rango normalmente va de 0 a 1 o de -1 a 1. Esto es así, porque una neurona puede estar totalmente inactiva (0 ó -1) o activa (1). La función de activación utiliza la misma suma ponderada de la entrada anterior, y la transforma una vez más como salida. Se han propuesto muchas funciones de activación, pero describiremos solamente algunas de ellas:

1. **Función identidad:** esta función permite que la entrada sea igual a la salida, por lo que, si se tiene una red neuronal de varias capas y se aplica la función lineal se dice que es una regresión lineal. Por lo tanto, esta función de activación lineal se usa si a la salida se requiere una regresión lineal y de esta manera a la red neuronal que se le aplica la función va a generar un valor único,

$$f(x) = x \quad [-\infty, +\infty]. \quad (2.14)$$

2. **Función escalón o umbral:** Esta función únicamente se utiliza cuando las salidas de la red son binarias. La salida de una neurona se activa sólo cuando el estado de activación es mayor o igual que cierto valor umbral.

$$f(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x < 0 \\ 1 & \text{para } x \geq 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

3. **Función sigmoide:** Esta función también conocida como función logística, está en un rango de valores de salida entre cero y uno por lo que la salida es interpretada como una probabilidad. Si se evalúa la función con valores de entrada muy negativos, es decir $x \ll 0$ la función será igual a 0, si se evalúa en 0 la función dará 0.5 y en valores muy positivos $x \gg 0$ su valor es aproximadamente 1. Esta función se utiliza en la última capa para clasificar datos en dos categorías.

$$f(x) = \sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad [0, +1] \quad (2.16)$$

4. **Función softmax:** La función softmax es una generalización de la regresión logística que puede ser aplicada a datos continuos. Esta función soporta sistemas de clasificación multinomial, por lo que se convierte en el recurso principal utilizado en las capas de salida de un clasificador. Esta función de activación devuelve la distribución de probabilidad de cada una de las clases soportadas en el modelo. La función softmax calcula la distribución de probabilidades del evento sobre n eventos diferentes. En términos generales, esta función calculará las probabilidades de cada clase objetivo sobre todas las clases objetivo posibles. Más tarde, las probabilidades calculadas serán útiles para determinar la clase objetivo para las entradas dadas. La principal ventaja de usar softmax es el rango de probabilidades de salida. El rango será de 0 a 1, y la suma de todas las probabilidades será igual a uno,

$$f(x_i) = \text{softmax}(x_i) = \frac{e^{x_i}}{\sum_i e^{x_i}}. \quad (2.17)$$

5. **Función tangente ReLu (Rectified Lineal Unit):** Esta función es la más utilizada debido a que permite un aprendizaje muy rápido en las redes neuronales. Si a esta función se le dan valores de entrada negativos el resultado es cero, pero si se le da valores positivos el resultado es la misma entrada,

$$f(x) = \text{Max}(0, x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x < 0 \\ x & \text{para } x \geq 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

y adicionalmente el gradiente de esta función será cero en el segundo cuadrante y uno en el primer cuadrante. Cuando se tiene que la función es igual a cero y su derivada también lo es, se genera lo que es la muerte de neuronas, a pesar de que esta situación puede ser un inconveniente en algunos casos permite la regularización *dropout*.^[80]

Dropout (abandonado en español) es una técnica de regularización para reducir el sobreajuste en redes neuronales artificiales, la cual propone cambiar aleatoriamente la arquitectura de la red para minimizar los riesgos de que los valores de peso aprendidos estén altamente personalizados para los datos de entrenamiento, y por lo tanto, no se pueda generalizar bien para nuevas entradas. Este cambio de arquitectura consiste en ignorar algunas neuronas y ha sido ampliamente adoptado desde su publicación.^[81]

2.4.4.2. Funciones de pérdida

La función de coste trata de determinar el error entre el valor estimado y el valor real, con el fin de optimizar los parámetros de la red neuronal. Algunos estimadores de error de la función de coste son:^[71]

Raíz cuadrática media: La raíz cuadrática media (RMSE, por sus siglas en inglés), es una medida de precisión calculada como la raíz cuadrada media de los residuos. Se entiende como residuos a las diferencias entre el valor previsto (correcto) \hat{y}_i , y el valor real obtenido y_i . Tiene como características que penaliza los valores que son muy grandes y funciona muy bien para optimizar regresiones en general,

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}. \quad (2.19)$$

Error absoluto medio: El error absoluto medio (MAE, por sus siglas en inglés), es una medida de precisión y se calcula como la suma media de los valores absolutos de los errores. Tiene como características que es de más difícil diferenciación y convergencia, penaliza menos los valores grandes y es más fácil de interpretar,

$$\text{MAE} = \frac{\sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - y_i|}{n}. \quad (2.20)$$

Error absoluto medio escalado: El error absoluto medio escalado (MASE, por sus siglas en inglés), es una medida de precisión similar al MAE pero escalado. Tiene como características que

es de difícil diferenciación y convergencia, es simétrico y es fácil de interpretar que el RMSE,

$$\text{MASE} = \frac{\sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - y_i|}{\frac{n}{n-1} \sum_{i=2}^n |\hat{y}_n - y_{n-1}|} \quad (2.21)$$

Entropía cruzada categórica: La entropía cruzada categórica, es una medida de precisión para variables categóricas. Tiene como características que es de más difícil diferenciación y convergencia, tiene escala univariante, es simétrica y es más fácil de interpretar que la MASE,

$$\mathcal{L}(\theta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m y_{ij} \log(\hat{y}_{ij}). \quad (2.22)$$

Entropía cruzada binaria: La entropía cruzada binaria, es una medida de precisión para variables binarias. Tiene como características que es de más difícil diferenciación y convergencia, tiene escala univariante, es simétrica y es más fácil de interpretar que la entropía cruzada categórica,

$$\mathcal{L}(\theta) = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \log(\hat{y}_i + (1 - y_i) \log(1 - \hat{y}_i)). \quad (2.23)$$

2.4.4.3. Algoritmos de optimización

La mayoría de los algoritmos de aprendizaje profundo implican algún tipo de optimización. La optimización se refiere a la tarea de minimizar o maximizar alguna función $f(x)$. Por lo general, la mayoría de los problemas de optimización se expresa en términos de minimizar $f(x)$. La maximización se puede lograr a través de un algoritmo de minimización de $-f(x)$. La función que queremos minimizar o maximizar se llama función objetivo o de coste. Algunos de estos algoritmos son:^[71]

Gradiente descendente: Es uno de los algoritmos de optimización más populares en el campo del aprendizaje automático. Este algoritmo inicia definiendo algunos valores de los parámetros y, luego, usando cálculos, los parámetros del modelo se ajustan iterativamente para que se reduzca la función de pérdida. El gradiente es una función vectorial, que representa los hiperplanos tangentes a la gráfica de una función. Si la pendiente es pronunciada, el modelo aprenderá más rápido y deja de aprender cuando la pendiente es cero, lo cual se debe a que es un algoritmo de minimización. Se dice que es un método de primer orden ya que solo hace uso del vector gradiente. Para construir el punto $w_i + 1$ a partir de w_i se traslada este punto en la dirección de entrenamiento $d_i = -g_i$. Es decir:

$$w_{i+1} = w_i - g_i v_i, \quad (2.24)$$

donde el parámetro v_i se denomina tasa de entrenamiento o tasa de aprendizaje, que puede fijarse a priori o calcularse mediante un proceso de optimización unidimensional a lo largo de la dirección de entrenamiento para cada uno de los pasos. Aunque esta última opción es preferible, a menudo se usa un valor fijo, $v_i = v$ con el fin de simplificar el proceso.

El gradiente descendente estocástico (SGD, por sus siglas en inglés) es una extensión del algoritmo de gradiente descendente. Casi todo el aprendizaje profundo está impulsado por este tipo

de algoritmo de optimización. La idea de este algoritmo es que el gradiente es un valor esperado. El valor esperado se puede estimar aproximadamente utilizando un pequeño conjunto de muestras. Específicamente, en cada paso del algoritmo, se puede muestrear un minilote de muestras $B = x^{(1)}, \dots, x^{(m')}$ extraídas uniformemente del conjunto de entrenamiento. El tamaño del minilote m' se elige normalmente como un número relativamente pequeño de muestras, que van desde 1 hasta unos pocos cientos. Generalmente, m' se mantiene fijo a medida que crece el tamaño del conjunto de entrenamiento m . Podemos ajustar un conjunto de entrenamiento con miles de millones de muestras utilizando actualizaciones calculadas en solo cien ejemplos.

Método de Newton: Es un algoritmo de optimización de segundo orden, porque hace uso de la matriz hessiana. La matriz hessiana es una matriz cuadrada de derivadas parciales de segundo orden de una función escalar. Este algoritmo de optimización se aplica a la primera derivada de una función doblemente diferenciable f para que pueda encontrar los puntos estacionarios de la función.

Gradiente conjugado: El método del gradiente conjugado puede considerarse como un método intermedio entre el método de gradiente descendente y el método de Newton. Busca acelerar la convergencia, habitualmente lenta, obtenida con el gradiente descendente, y a la vez evitar los requisitos de cálculo asociados a la evaluación, almacenamiento e inversión del Hessiano, como requiere el método de Newton. En este algoritmo de entrenamiento, la búsqueda se realiza a lo largo de direcciones conjugadas, lo que normalmente produce una convergencia más rápida. Dos direcciones, u y v se dicen conjugadas respecto de una matriz \mathbf{A} si $u^\top \mathbf{A} v = 0$. En este caso las direcciones se conjugan con respecto a la matriz Hessiana.

Método cuasi-Newton: Es un enfoque alternativo al método de Newton, ya que este último es computacionalmente costoso. Este método resuelve esos inconvenientes hasta el punto de que, en lugar de calcular la matriz hessiana y luego calcular la inversa directamente, genera una aproximación a la hessiana inversa en cada iteración. Esta aproximación se calcula utilizando la información de la primera derivada de la función de pérdida.

2.4.4.4. Otros hiperparámetros

Tasa de aprendizaje: Es un hiperparámetro del gradiente descendente que controla cuánto cambiará el modelo en respuesta al error estimado cada vez que se actualizan los pesos del modelo. La elección adecuada de la tasa de aprendizaje es importante, ya que un valor demasiado pequeño puede resultar en un proceso de entrenamiento largo que podría atascarse, mientras que un valor demasiado grande puede resultar en el aprendizaje de un conjunto de pesos inadecuados en muy corto tiempo o en un proceso de entrenamiento inestable.

Tamaño del lote: Este hiperparámetro controla la cantidad de muestras de entrenamiento para trabajar antes de que se actualicen los parámetros internos del modelo. Un conjunto de datos de entrenamiento se puede dividir en uno o más lotes. Cuando todas las muestras de entrenamiento se utilizan para crear un lote, el algoritmo de aprendizaje se denomina gradiente descendente por lotes. Cuando el lote tiene el tamaño de una muestra, el algoritmo de aprendizaje se denomina gradiente descendente estocástico. Cuando el tamaño del lote es más de una muestra y menor que el tamaño del conjunto de datos de entrenamiento, el algoritmo de aprendizaje se denomina gradiente descendente de minilote. Es resumen:

- Gradiente descendente por lotes \rightarrow Tamaño del lote = Tamaño del conjunto de entrenamiento
- Gradiente descendente estocástico \rightarrow Tamaño del lote = 1
- Gradiente descendente de mini lotes \rightarrow $1 < \text{Tamaño del lote} < \text{Tamaño del conjunto de entrenamiento}$

Número de épocas: Es el hiperparámetro que define el número de veces que el algoritmo de aprendizaje funcionará en todo el conjunto de datos de entrenamiento. Una época significa que cada muestra en el conjunto de datos de entrenamiento ha tenido la oportunidad de actualizar los parámetros del modelo interno. Una época se compone de uno o más lotes. El número de épocas es tradicionalmente grande, a menudo cientos o miles, lo que permite que el algoritmo de aprendizaje se ejecute hasta que el error del modelo se haya minimizado lo suficiente.

Los diagramas de líneas que muestran épocas a lo largo del eje x como tiempo y el error o habilidad del modelo en el eje y se denominan curvas de aprendizaje. Estos gráficos pueden ayudar a diagnosticar si el modelo ha aprendido demasiado (*overfitting*), no ha aprendido (*underfitting*) bien o se ajusta adecuadamente al conjunto de datos de entrenamiento.

Número de capas y neuronas: Son dos hiperparámetros fundamentales que controlan la arquitectura o topología de la red. La cantidad de neuronas en la capa de entrada es igual a la cantidad de características en los datos y habrá una neurona para el sesgo. El número de neuronas en la salida depende de si el modelo se usa como regresor o clasificador. Si el modelo es un regresor, la capa de salida tendrá una sola neurona, pero en caso de que el modelo sea un clasificador, tendrá una o varias neuronas, según la etiqueta de clase del modelo.

No hay una regla específica para determinar el número de neuronas y de capas requeridas para la capa oculta, pues esto depende de muchos factores como los casos de entrenamiento, la cantidad de valores atípicos, la complejidad de los datos que se van a aprender y el tipo de funciones de activación utilizadas. Si se elige un número muy bajo de neuronas, se producirá un ajuste insuficiente y un alto sesgo estadístico. Mientras que si se eligen demasiadas neuronas, puede provocar un sobreajuste, una alta varianza y aumenta el tiempo que lleva entrenar la red.

2.4.5. Capacidad, sobreajuste y ajuste insuficiente

Cuando se entrena una red neuronal, esta debe tener un buen desempeño con entradas nuevas y totalmente desconocidas para la red, no sólo con aquellas en las que se entrenó previamente el modelo. La **capacidad** de desempeñarse bien en entradas previamente no observadas se denomina generalización. Cuando se entrena un modelo de aprendizaje automático, se tiene acceso a un conjunto de entrenamiento, del cual se puede calcular alguna medida de error en el conjunto de entrenamiento llamada error de entrenamiento el cual se puede reducir con la optimización.

Lo que separa el aprendizaje automático de la optimización es que se busca que el error de generalización, también llamado error de prueba, sea bajo. El error de generalización se define como el valor esperado del error en una nueva entrada. Aquí, el valor esperado se toma a través de diferentes entradas posibles, extraídas de la distribución de entradas que se espera que el sistema encuentre en la práctica.^[71]

Por lo general, se estima el error de generalización de un modelo de aprendizaje automático midiendo su rendimiento en un conjunto de prueba que se recopila por separado del conjunto de entrenamiento. Los factores que determinan qué tan bien funcionará un algoritmo de aprendizaje automático son su capacidad para:

- lograr que el error de entrenamiento sea pequeño y,
- hacer que la brecha entre el entrenamiento y el error de prueba sea pequeña.

Estos dos factores corresponden al **ajuste insuficiente** y **sobreajuste**. El ajuste insuficiente ocurre cuando el modelo no puede obtener un valor de error lo suficientemente bajo en el conjunto de entrenamiento. El sobreajuste ocurre cuando la brecha entre el error de entrenamiento y el error de prueba es demasiado grande.

Se puede controlar si es más probable que un modelo se sobreajuste o no se ajuste alterando su capacidad. La capacidad de un modelo es su facultad para adaptarse a una amplia variedad de funciones. Los modelos con poca capacidad pueden tener dificultades para adaptarse al conjunto de entrenamiento. Los modelos con alta capacidad pueden sobreajustarse al memorizar propiedades del conjunto de entrenamiento que no les sirven bien en el conjunto de prueba.

Una forma de controlar la capacidad de un algoritmo de aprendizaje es elegir su espacio de hipótesis, el conjunto de funciones que el algoritmo de aprendizaje puede seleccionar como solución. Por ejemplo, el algoritmo de regresión lineal tiene el conjunto de todas las funciones lineales como su espacio de hipótesis. Se podría generalizar la regresión lineal para incluir polinomios, en lugar de solo funciones lineales, en su espacio de hipótesis. Este proceder, aumenta la capacidad del modelo.

Los algoritmos de aprendizaje automático generalmente funcionarán adecuadamente cuando su capacidad sea adecuada para la verdadera complejidad de la tarea que deben realizar y la canti-

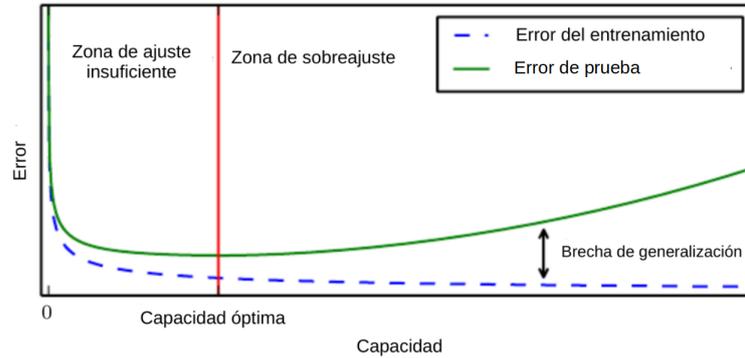


Figura 2.10: Relación típica entre el error de entrenamiento (curva discontinua) y la capacidad de la red, curva del error de prueba (línea continua) en 1) zona de ajuste insuficiente (izquierda) y 2) zona de sobreajuste (derecha). La brecha entre las dos curvas es la generalización de la red.

dad de datos de entrenamiento que se les proporcionan. Los modelos con capacidad insuficiente no pueden resolver tareas complejas. Los modelos con alta capacidad pueden resolver tareas complejas, pero cuando su capacidad es mayor que la necesaria para resolver la tarea actual, tienden a sobreajustarse.

La capacidad de la red no está determinada únicamente por la elección del modelo. El modelo especifica qué familia de funciones puede elegir el algoritmo de aprendizaje al variar los parámetros para reducir una función de coste. A esto se le llama capacidad de representación del modelo. En muchos casos, la determinación de la mejor función dentro de esta familia es un problema de optimización muy difícil. En la práctica, el algoritmo de aprendizaje en realidad no encuentra la mejor función, sino simplemente una que reduce significativamente el error de entrenamiento.

Por lo general, el error de entrenamiento disminuye hasta que se convierte en el valor de error mínimo posible a medida que aumenta la capacidad del modelo (suponiendo que la medida de error tiene un valor mínimo). Normalmente, el error de generalización tiene una curva en forma de U en función de la capacidad del modelo, esto se ilustra en la figura 2.10.

2.4.6. Tipos de redes neuronales

Dependiendo del modelo de neurona concreto que se utilice, de la arquitectura o topología de conexión, y del algoritmo de aprendizaje, surgirán distintos modelos de redes neuronales. En este trabajo nos enfocaremos en tres tipos: el perceptrón simple, el perceptrón multicapa y las redes convolucionales.

2.4.6.1. Perceptrón simple

El perceptrón simple^[82] es un modelo neuronal unidireccional, compuesto por dos capas de neuronas, una de entrada y una de salida. Las neuronas de entrada no realizan ningún cómputo, únicamente envían la información a las neuronas de salida. La operación de una red de este tipo, con n neuronas de entrada y m neuronas de salida, se puede expresar de la siguiente forma:

$$y_i(t) = f \left(\sum_{j=i}^n w_{ji}x_j - \theta_i \right), \forall_i, 1 \leq i \leq m. \quad (2.25)$$

El enfoque del perceptrón simple para en el aprendizaje de máquina tiene un gran inconveniente ya que, sólo sirve para clasificar problemas linealmente separables utilizando señales binarias, tanto en las entradas como en las salidas de las neuronas. Esto se debe a las propiedades inherentes de las unidades básicas de este tipo de perceptrón, cuya limitación reside principalmente en la función de activación que separa las entradas en dos salidas de manera que con todas las entradas posibles se forma un hiperplano cuyos elementos de salida son separados en dos partes dentro del mismo. Es decir, que el perceptrón simple divide en dos grupos las entradas por medio de una línea divisoria de manera que no es posible separar elementos que no se encuentren claramente separados de otros elementos.^[83] Para hacer frente a este problema, se tiene que utilizar un perceptrón multicapa.

2.4.6.2. Perceptrón multicapa

Las redes neuronales de perceptrón multicapa^[84] (MLPs, por sus siglas en inglés) son un tipos de NN y son el aprendizaje profundo por excelencia. A diferencia del perceptrón simple, el perceptrón multicapa se puede emplear en problemas que no sean linealmente separables y es el caso de otras arquitecturas con aprendizaje profundo. El objetivo de una MLP es aproximar alguna función f^* . Por ejemplo, para un clasificador, $y = f^*(x)$ asigna una entrada x a una categoría y . Una red MLP define un mapeo $y = f(x; \theta)$ y aprende el valor de los parámetros θ que resultan en la mejor aproximación de la función. Estos modelos se denominan *feedforward* porque la información fluye a través de la función que se evalúa desde x , posteriormente pasa por los cálculos intermedios utilizados para definir f y, finalmente, concluye en la salida y . No hay conexiones de retroalimentación en las que las salidas del modelo se retroalimenten a sí mismas.

El modelo está asociado con un gráfico acíclico dirigido que describe cómo se componen funciones a partir de las cuales se puede construir la función $F(x)$. Por ejemplo, se puede tener tres funciones $f^{(1)}$, $f^{(2)}$ y $f^{(3)}$ conectadas en una cadena, para formar $f(x) = f^{(3)}(f^{(2)}(f^{(1)}(x)))$. Estas estructuras de cadena son las más utilizadas en las redes neuronales. En este caso, $f^{(1)}$ es la primera capa de la red, $f^{(2)}$ es la segunda capa, y así sucesivamente. La longitud total de la cadena es la profundidad del modelo. Es a partir de esta terminología que surge el nombre de “aprendizaje profundo”. La capa final de la red MLP es la capa de salida. Durante el entrenamiento de la red neuronal, se busca que $f(x)$ coincida con $f^*(x)$. Cada ejemplo x va acompañado de una etiqueta $y \approx f^*(x)$. Los ejemplos de entrenamiento especifican directamente lo que debe hacer la capa de salida en cada punto x , es decir producir un valor cercano a y . El comportamiento de las otras

capas no está directamente especificado por los datos de entrenamiento. El algoritmo de aprendizaje debe decidir cómo usar esas capas para producir una mejor aproximación de f^* , pero los datos de entrenamiento direccionan qué debe hacer cada capa individual. Debido a que los datos de entrenamiento no muestran el resultado deseado para cada una de las capas, estas se denominan capas ocultas. El número de capas ocultas determina el ancho del modelo.

Para extender modelos lineales que representen funciones no lineales de x , se puede aplicar el modelo lineal no a x en sí misma sino a una entrada transformada $\phi(x)$, donde ϕ es una transformación no lineal. Se considera ϕ como el proveedor del conjunto de características que describen x , o como una nueva representación para x . Existen tres métodos para utilizar esta función:

1. Un método es usar una función ϕ muy genérica, como un elemento de un espacio vectorial de dimensión infinita, conocida como máquina de vectores de soporte.^[85] Este modelo es similar a la regresión logística, la cual está impulsada por una función lineal $w^\top x + b$. A diferencia de la regresión logística, la máquina de vectores de soporte no proporciona probabilidades, sino que solo genera una identidad de clase. Si $\phi(x)$ tiene una dimensión lo suficientemente alta, siempre se puede tener suficiente capacidad para ajustar el conjunto de entrenamiento, pero la generalización al conjunto de prueba a menudo sigue siendo deficiente. Los mapeos de características muy genéricos usualmente se basan solo en el principio de la suavidad local y no codifican suficiente información previa para resolver problemas avanzados.
2. Otra opción es diseñar manualmente ϕ . Hasta la llegada del aprendizaje profundo, este era el enfoque dominante. Este enfoque requiere décadas de esfuerzo humano para cada tarea por separado, con profesionales que se especializan en diferentes dominios, como el reconocimiento de voz o la visión por computadora, y con poca transferencia entre dominios.
3. La estrategia del aprendizaje profundo es aprender ϕ . En este enfoque, tenemos un modelo $y = f(x; \theta, w) = \phi(x; \theta^\top w)$. Ahora, en este caso se tienen los parámetros θ que se usan para aprender ϕ a partir de una amplia clase de funciones y parámetros w que se mapean desde $\phi(x)$ a la salida deseada. Este es un ejemplo de una red MLP profunda, con ϕ definiendo una capa oculta. En este enfoque, se parametriza la representación del perceptrón multicapa como $\phi(x; \theta)$ y se usa el algoritmo de optimización para encontrar el ϕ que corresponde a una buena representación. Si se desea, este enfoque puede incluir el beneficio del primer caso al ser muy genérico; mediante el uso de un conjunto muy amplio de funciones $\phi(x; \theta)$. Este enfoque también puede capturar el beneficio del segundo caso. Los profesionales humanos pueden codificar su conocimiento para ayudar a la generalización mediante el diseño de familias $\phi(x; \theta)$ que se espera que funcionen bien. La ventaja es que el diseñador humano solo necesita encontrar la familia general de funciones adecuada en lugar de encontrar precisamente la función correcta.

2.4.6.3. Redes convolucionales

Las redes convolucionales,^[71,86] también conocidas como redes neuronales convolucionales (CNN, por sus siglas en inglés) son un tipo especializado de red neuronal para procesar datos que tienen

una topología conocida similar a una cuadrícula. Se puede listar algunos ejemplos como (i) datos de series temporales, que se pueden considerar como una malla unidimensional que toma muestras a intervalos de tiempo regulares, (ii) datos de imágenes, que se pueden considerar como una cuadrícula 2D de píxeles y recientemente (iii) estructuras cristalinas, las cuales son representadas mediante grafos de cristal.^[35] Las redes convolucionales han tenido un gran éxito en aplicaciones prácticas. El nombre “red neuronal convolucional” indica que la red emplea una operación matemática llamada convolución. La convolución es un tipo especializado de operación lineal. Las redes convolucionales son simplemente redes neuronales que utilizan la convolución en lugar de la multiplicación general de matrices en al menos una de sus capas.

A continuación se describirán en qué consisten la convolución, sus ventajas y finalmente se describirá qué es *pooling* o de agrupación el cual es empleado en la mayoría de las redes neuronales convolucionales.

La convolución es un operador matemático que transforma dos funciones f y g en una tercera función que representa la magnitud de superposición entre f y una versión trasladada e invertida de g . Comúnmente este operador es denotado con un asterisco:

$$s(x) = (f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)g(x - t)dt \quad (2.26)$$

En las redes convolucionales, el primer argumento de la convolución son las entradas (I) y el segundo argumento es el filtro que se aplica a la cuadrícula para extraer ciertas características importantes o patrones de esta. Tal filtro es conocido como *kernel* (K). La salida a veces se denomina mapa de características. En la práctica se trabaja con variables discretas, por lo que ahora la convolución puede definirse como:

$$s(x) = (f * g)(x) = \sum_{a=-\infty}^{\infty} f(a)g(x - a) \quad (2.27)$$

En las aplicaciones de redes neuronales, la entrada suele ser una matriz multidimensional de datos y el *kernel* suele ser una matriz multidimensional de parámetros que se adaptan mediante el algoritmo de aprendizaje. En aplicaciones donde se tenga como entrada elementos de dos dimensiones, probablemente también se requiera un *kernel* de dos dimensiones:

$$S(i, j) = (K * I)(i, j) = \sum_m \sum_n I(m, n)K(i - m, j - n). \quad (2.28)$$

La convolución tiene tres ventajas importantes que pueden ayudar a mejorar un sistema de aprendizaje automático: conectividad escasa, uso compartido de parámetros y representaciones equivalentes. Además, la convolución proporciona un medio para trabajar con entradas de tamaño variable. La conectividad escasa se logra haciendo que el *kernel* sea más pequeño que la entrada, lo cual tiene como consecuencia que se necesita almacenar menos parámetros, la cual reduce los requisitos de memoria del modelo y mejora su eficiencia estadística.

El uso compartido de parámetros se refiere al uso del mismo parámetro para más de una función en un modelo. En una red neuronal convolucional, cada miembro del *kernel* se usa en todas las posiciones de la entrada, mientras que en una red neuronal tradicional, cada elemento de la matriz de peso se usa exactamente una vez al calcular la salida de una capa. La convolución es, por lo tanto, más eficiente que la multiplicación de matrices densas en términos de requisitos de memoria y eficiencia estadística.

La forma particular de compartir parámetros hace que la capa tenga una propiedad llamada equivalencia a la traslación. Si una función f es equivalente a una función g si,

$$f(g(x)) = g(f(x)). \quad (2.29)$$

Una capa típica de una red convolucional consta de tres etapas. En la primera etapa, la capa realiza varias convoluciones en paralelo para producir un conjunto de activaciones lineales. En la segunda etapa, cada activación lineal pasa por una función de activación no lineal, como la función de activación lineal rectificadora. Esta etapa a veces se llama la etapa del detector. En la tercera etapa, se usa una función *pooling* para modificar aún más la salida de la capa. La operación de *pooling* implica deslizar un filtro bidimensional sobre cada canal del mapa de características y resumir las características que se encuentran dentro de la región cubierta por el filtro. Por lo tanto, el *pooling* reduce la cantidad de parámetros a aprender y la cantidad de cómputo realizado en la red. Como consecuencia, se realizan más operaciones en características resumidas en lugar de características posicionadas con precisión generadas por la capa de convolución. La invarianza a la traslación local puede ser una propiedad muy útil si lo que más importa es si alguna característica está presente que dónde está exactamente.

Los tipos de *pooling* que existen son: ***max pooling***, el cual es una operación que selecciona el elemento máximo de la región del mapa de características cubierto por el filtro. Por lo tanto, la salida después de la capa de agrupación máxima sería un mapa que contiene las características más destacadas del mapa de características anterior.

El ***average pooling*** calcula el promedio de los elementos presentes en la región del mapa de características cubierto por el filtro. Por lo tanto, mientras que la agrupación máxima brinda la característica más destacada en un parche particular del mapa de características, la agrupación promedio brinda el promedio de las características presentes en un parche.

El ***global pooling*** reduce cada canal en el mapa de características a un solo valor. Por lo tanto, un mapa de características de $n_h \times n_w \times n_c$ se reduce a un mapa de características de $1 \times 1 \times n_c$. Esto es equivalente a usar un filtro de dimensiones $n_h \times n_w$, es decir, las dimensiones del mapa de características. Además, puede ser una agrupación máxima global o una agrupación promedio global.

Detalles computacionales

3.1. Optimización de geometría

Se optimizó la estructura cristalina de 3,840 perovskitas diferentes usando DFT, en particular combinando el funcional PBE^[87] con pseudopotenciales ultrasuaves, tal como está implementado en el programa QUANTUM ESPRESSO^[88–90]. El límite de energía cinética para la función de onda y la densidad de carga para estas optimizaciones de geometría fueron 16 y 200 Ry respectivamente. Se tomaron en cuenta las combinaciones correspondientes a 32 cationes moleculares, 30 cationes metálicos y 4 aniones haluro para un total de 3,840 puntos de datos como se mencionó anteriormente. Se consideró la estructura típica de las HOIPs (Figura 1.1), ABX_3 , con los cationes A y B mostrados en la Tabla 1.1. Se partió de estructuras cristalinas ortorrómbicas iniciales ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) pero estos ángulos se relajaron en optimizaciones de geometría sin restricciones. Se preprocesaron los datos de salida de QUANTUM ESPRESSO con la ayuda del software DIFFPY^[91–94] para obtener archivos CIF.

Las estructuras para AX y BX_2 a considerar en la Ecuación (1.1) se tomaron directamente del sitio web *Materials Project*^[95–97]. Se realizó una optimización de geometría sin restricciones de AX y BX_2 de la misma forma que se hizo para ABX_3 , para obtener las energías electrónicas necesarias para el cálculo de ΔE_{disoc} . Finalmente, los cortes de energía cinética para la función de onda y la densidad de carga para estos cálculos de estructura electrónica en QUANTUM ESPRESSO fueron 60 y 450 Ry respectivamente.

3.2. Entrenamiento de la red neuronal

Xie y Grossman implementaron una CGNN considerando perovskitas con los sitios (i) A como un catión metálico monovalente, (ii) B como un catión metálico divalente y (iii) X como aniones correspondientes a varios elementos: O, N, S y F. En este trabajo doctoral se entrenó esta CGNN con una base de datos de perovskitas donde los sitios A y X son ocupados por cationes moleculares monovalentes y aniones de haluro (F^- , Cl^- , Br^- o I^-) respectivamente.

Nuestro entrenamiento empleó 1,346 HOIPs y sus propiedades calculadas mediante DFT^[98].

Esta base de datos comprende perovskitas en diferentes sistemas cristalinos, con 16 cationes orgánicos en el sitio A; los cationes divalentes Ge^{2+} , Pb^{2+} y Sn^{2+} en la posición B y finalmente cualquiera de los aniones haluro en la posición X. Como es habitual en los protocolos de aprendizaje automático, dividimos esta base de datos en tres partes: entrenamiento (60%), validación (20%) y prueba (20%). Los hiperparámetros utilizados en esta CGNN son,

- el descenso del gradiente estocástico para encontrar los parámetros que minimizan la función de pérdida;
- la tasa de aprendizaje (0.01);
- el número de características atómicas ocultas en capas convolucionales (64);
- el número de características ocultas después de la agrupación (128);
- el número de capas convolucionales (3); y (vi) el número de capas ocultas después de la agrupación (1).

Resultados y Análisis

En este capítulo se presentan los resultados más importantes de la investigación. En primer lugar, se tiene en cuenta el entrenamiento y las pruebas de la CGNN para el cálculo de la brecha de banda, el índice de refracción, la energía de atomización, el volumen de la celda unitaria y la densidad volumétrica. Posteriormente, se considera el cálculo de estas propiedades por parte de la CGNN con las composiciones indicadas en la Tabla 1.1. Finalmente, se presenta el análisis de la estabilidad de las perovskitas con brecha de banda óptimas como materiales fotovoltaicos potenciales.

4.1. Entrenamiento y prueba de la red neuronal de grafos de cristal

Los datos para el entrenamiento y las pruebas de la CGNN de Xie y Grossman se obtuvieron mediante cálculos DFT. Los resultados de dicho entrenamiento y prueba para el cálculo de las propiedades mencionadas anteriormente se muestran en las Figuras 4.1(a)–4.1(e). El coeficiente de correlación, r , idealmente igual a 1, proporciona información sobre el error aleatorio entre los datos de prueba y los calculados por la CGNN. Además, r también es una medida estadística de la confiabilidad de la regresión entre estos dos conjuntos de datos (los de prueba y los calculados por la CGNN). Aún así, es deseable contar con otros parámetros estadísticos para evaluar diferentes fuentes de error en las predicciones de la CGNN. El error sistemático se puede apreciar a partir de la pendiente de la recta que resulta de la correlación de los valores obtenidos por la CGNN y mediante cálculos DFT. El valor óptimo de esta pendiente es igual a 1. La intersección de esta línea debería ser idealmente igual a cero y las desviaciones correspondientes son indicadores de un error sistemático constante. Finalmente, la desviación estándar alrededor de la línea de regresión, $S_{x/y}$, da cuenta de la dispersión de los datos alrededor de dicha línea y proporciona una evaluación del error aleatorio en el método. La Tabla 4.1 reporta los parámetros estadísticos para la regresión de las propiedades examinadas.

Los parámetros de la Tabla 4.1 muestran que la CGNN funciona bien para predecir las propiedades para las que se realizó el entrenamiento, es decir, brecha de banda, índices de refracción, energías de atomización, volúmenes de la celda unitaria y densidades volumétricas. En todos los

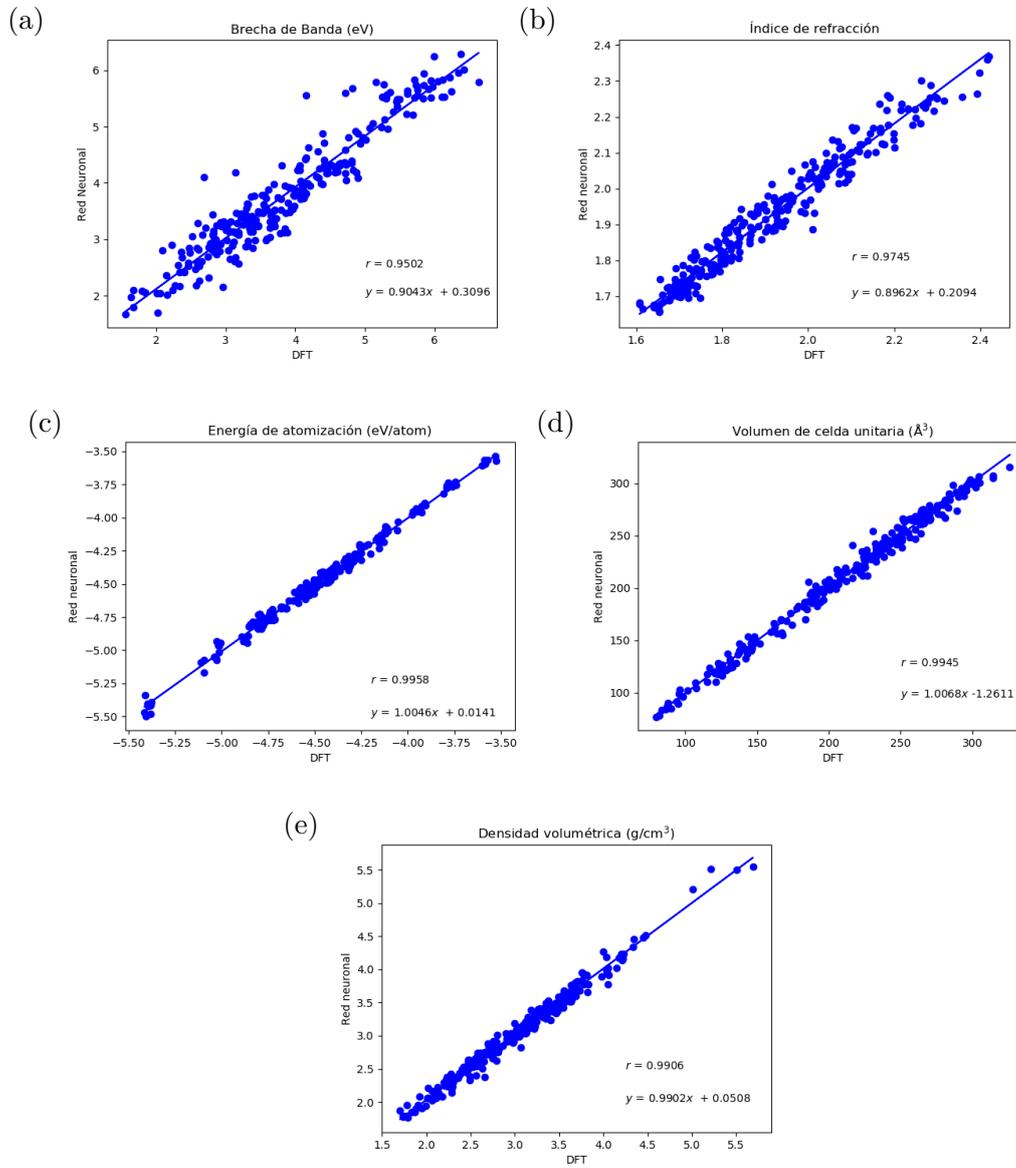


Figura 4.1: Correlación entre las propiedades (a) brecha de banda, (b) índice de refracción, (c) energía de atomización, (d) volumen de la celda unitaria y (e) densidad volumétrica calculadas con (i) DFT y (ii) la red neuronal de grafos de cristal utilizada en este trabajo.

Tabla 4.1: Parámetros estadísticos para las regresiones en las Figuras 4.1(a)–4.1(e).

Propiedad	coef. de correlación (r)	Pendiente	Intercepto	Desviación estándar ($S_{x/y}$)
Brecha de banda	0.9502	0.9043	0.3096	0.326 (8.6%)
Índice de refracción	0.9745	0.8962	0.2094	0.0365 (1.9%)
Energía de atomización	0.9958	1.0046	0.0141	0.0313 (0.7%)
Volumen de celda unitaria	0.9945	1.0068	-1.2611	6.2495 (3.0%)
Densidad volumétrica	0.9906	0.9902	0.0508	0.0886 (2.9%)

casos, el coeficiente de correlación es superior a 0.95. Este resultado indica que los datos calculados con DFT y con la CGNN empatan adecuadamente a través de un modelo lineal y que están altamente correlacionados. En cuanto a la pendiente y el intercepto, los valores obtenidos se acercan a los valores ideales, 1 y 0 respectivamente. Estos resultados indican un buen desempeño de la CGNN. Respecto a la desviación estándar, el valor correspondiente a la brecha de banda es de 8.6% y los correspondientes al resto de propiedades son inferiores a 3.0%.

Posteriormente, para evidenciar si existe *overfitting*, *underfitting* o si por el contrario, la red neuronal se encuentra bien entrenada, se graficó el error absoluto medio en las fases de entrenamiento y validación como función del número de épocas de entreno (línea roja punteada) contra el error absoluto medio (línea negra continua), donde se puede observar que la red se encuentra bien ajustada. Figuras (4.2(a)–4.2(e)). El carácter decreciente de ambos errores así como el carácter asintótico de los mismos, evidencian el buen entrenamiento de la red neuronal usada en esta investigación.

4.1.1. Cálculo de propiedades

Las estructuras obtenidas como resultado de las optimizaciones de la geometría de las celdas unitarias con el programa QUANTUM ESPRESSO se utilizaron como datos de entrada para la CGNN entrenada con las propiedades mostradas en las Figuras 4.1(a)–4.1(e). Los resultados correspondientes se muestran en las Figuras 4.3(a)–4.3(e) donde se puede observar la distribución de los datos para cada característica calculada. En cuanto a la brecha de banda (Figura 4.3(a)), la mayor cantidad de cristales se encuentran entre 3.5 y 4.3 eV. Ídem con respecto al índice de refracción (Figura 4.3(b)) en el rango de 1.75–1.85, y la energía de atomización (Figura 4.3(c)) en el intervalo -4.50 a -4.10 eV/átomo. Finalmente, para el volumen de celda unitaria (Figura 4.3(d)) y la densidad volumétrica (Figura 4.3(e)), la mayoría de los valores calculados caen dentro de los intervalos 175–300 Å³ y 2.6–3.5 g/cm³, respectivamente.

Estos resultados son útiles para examinar los cambios de cada propiedad cuando se modifica uno de los componentes del cristal, ya sea la fracción orgánica, el centro metálico o el anión haluro, y se mantienen constantes los otros dos constituyentes. Por ejemplo, si se grafica la brecha de banda para los diferentes cationes metálicos mientras se mantiene constante el catión orgánico

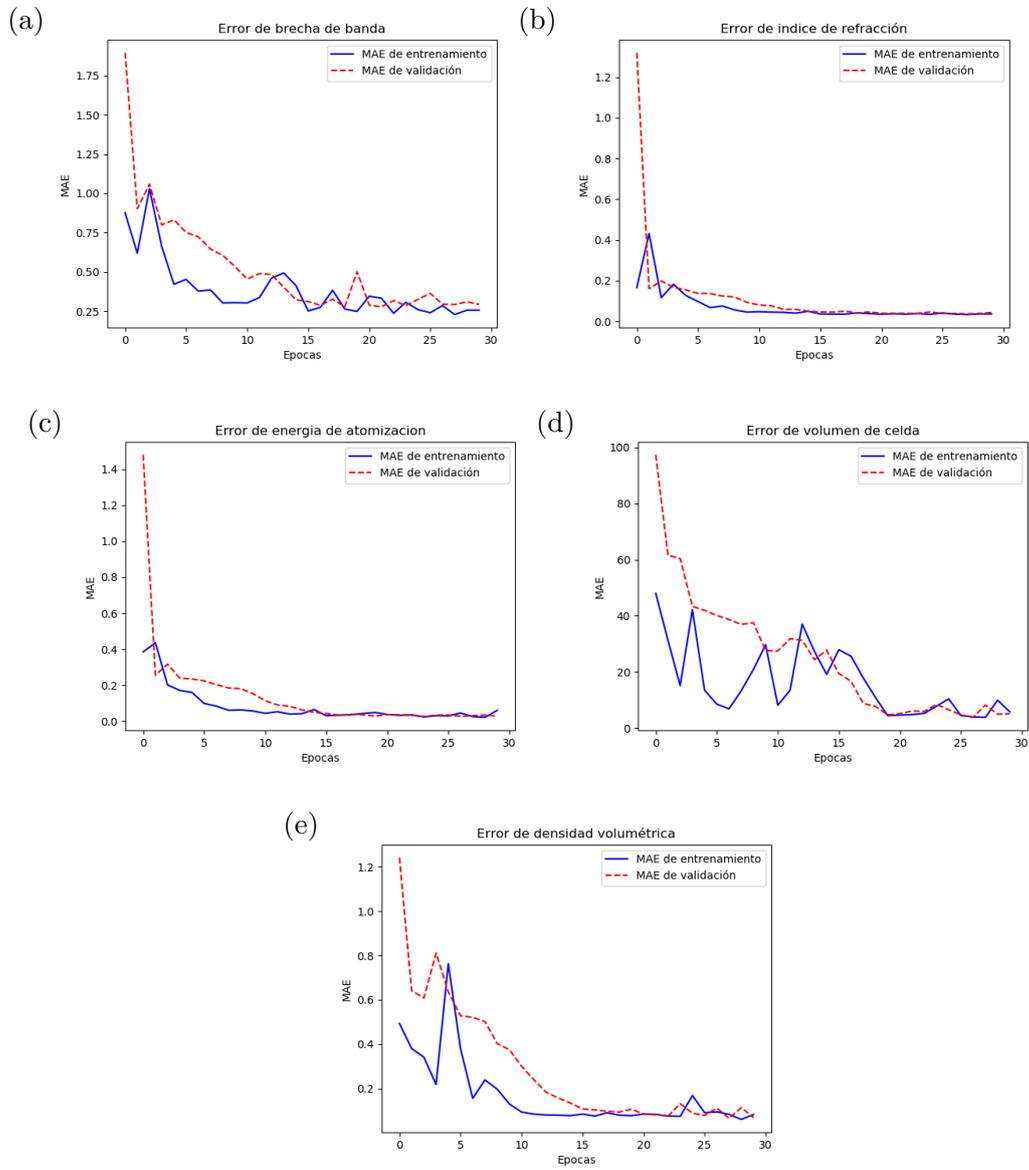


Figura 4.2: Error absoluto medio en la fase de entrenamiento y validación para el cálculo de propiedades (a) brecha de banda, (b) índice de refracción, (c) energía de automatización, (d) volumen de la celda unitaria y (e) densidad volumétrica.

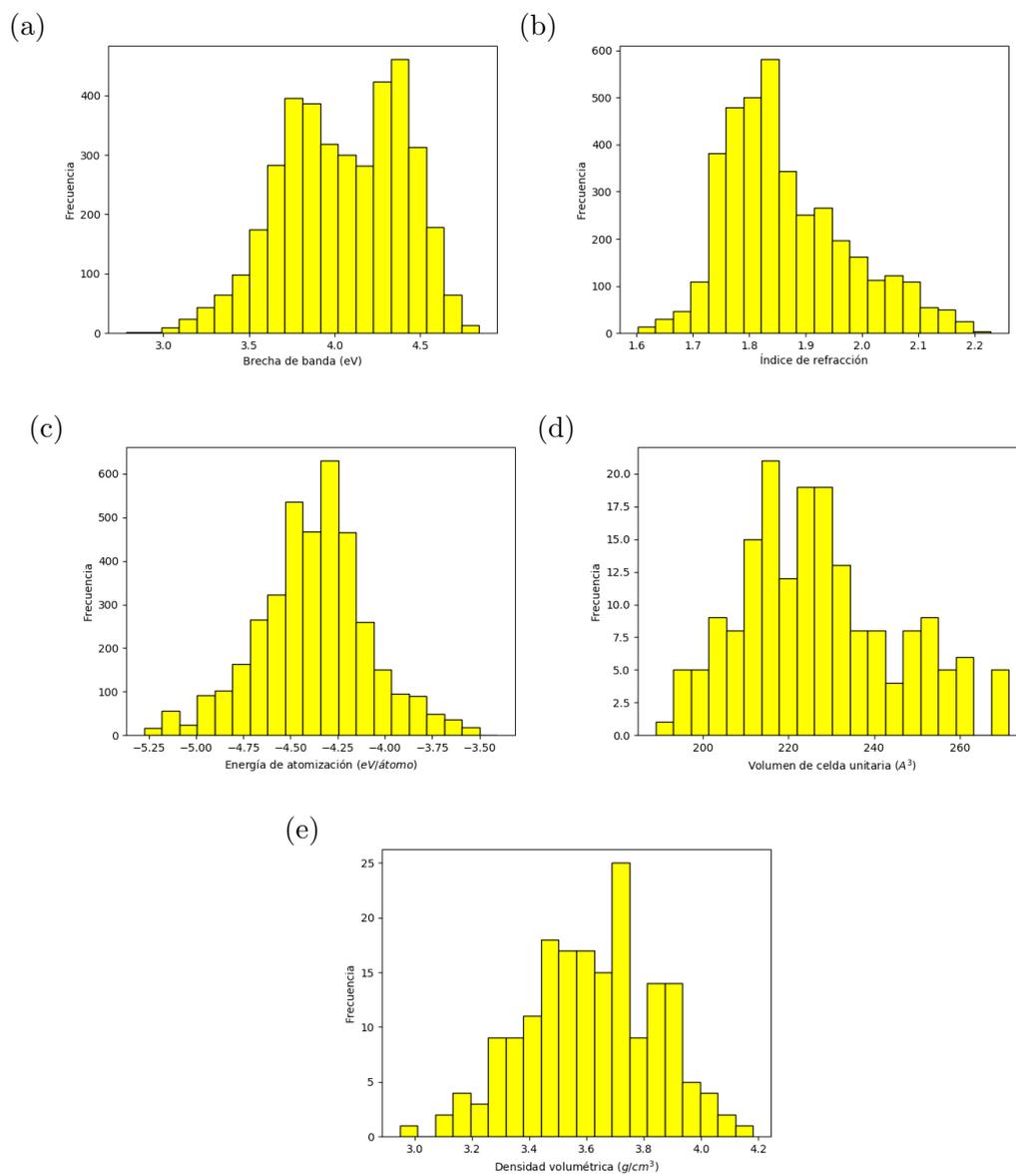


Figura 4.3: Distribución de las propiedades (a) brecha de banda, (b) índice de refracción, (c) energía de atomización, (d) volumen de la celda unitaria y (e) densidad volumétrica para las perovskitas esquematizadas en la Figura 1.1 y en la Tabla 1.1.

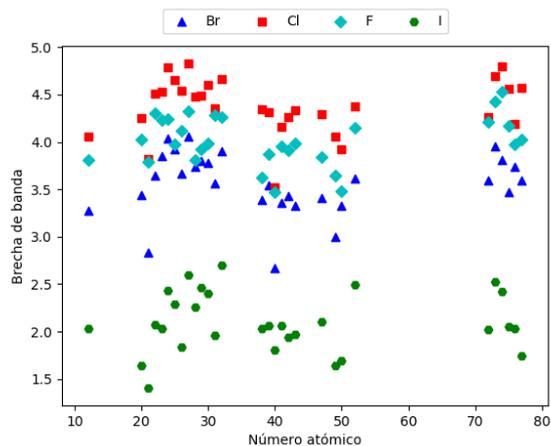


Figura 4.4: Brecha de banda como función del número atómico del centro metálico de las perovskitas orgánico inorgánicas investigadas con el catión molecular NH_4^+ .

y el haluro correspondiente (Figura 4.4), se nota que los haluros tienen diferentes efectos en la brecha de banda, los aniones yoduro/cloruro generan la brecha de banda más pequeña/más grande ($\text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{Br}^- \gg \text{I}^-$). Se observa que el flúor y el cloro se intercambian en relación con su posición en la tabla periódica, observación que podría justificar una investigación posterior. También se encontraron fuertes variaciones del intervalo de banda cuando se cambia el centro metálico. Nos enfocamos aquí en las tendencias de los valores de la banda prohibida, debido a su relación directa con el desempeño de un dispositivo fotovoltaico. Como se indicó en la Sección 1, las perovskitas son materiales prometedores para ser utilizados en celdas solares debido a sus bajos costos de producción y al aumento de eficiencia como dispositivos fotovoltaicos que estos materiales han tenido en los últimos años. Las celdas solares basadas en perovskitas que representan la mayor eficiencia son del tipo tándem, con dos capas de materiales fotovoltaicos con brecha de banda diferente.^[99] Por ejemplo, una celda solar de perovskita tándem, que incluya una lámina con una brecha de banda igual a 1.75 eV puede tener una eficiencia superior a un dispositivo fotovoltaico basado en silicio. Este tipo de celdas fotovoltaicas en tándem requieren perovskitas con brechas de banda entre 0.9 y 1.2 eV y una celda frontal con una brecha de banda entre 1.7 y 1.9 eV.^[99] Dados los altos valores de la brecha de banda de las perovskitas calculadas en la Figura 4.3(a), es de interés determinar los componentes que resultan en las brechas de banda más pequeñas.

Se observó que los cationes moleculares de menor tamaño, como NH_4^+ , $[\text{NH}_2\text{NH}_3]^+$ y $[\text{OHNH}_3]^+$, son aquellos para los que la brecha de banda está por debajo de 2.0 eV. Además, la Tabla 4.2 muestra que los sistemas con brecha de banda más pequeña tienen yoduro como contraión como se mencionó anteriormente. Con base en estos resultados, se consideraron los cationes con bajo peso molecular $\text{A} = [\text{PH}_4]^+$, $[\text{OHPH}_3]^+$, $[\text{NH}_3\text{PH}_2]^+$, $[\text{ClNH}_3]^+$, $[\text{ClCH}_2\text{NH}_3]^+$, $[\text{CH}_3\text{PH}_3]^+$, $[\text{C}_2\text{SH}_5]^+$, $[\text{C}_3\text{SH}_7]^+$, $[\text{C}_4\text{SH}_9]^+$, $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]^+$, $[\text{CH}_3\text{SH}_2]^+$, $[\text{NH}_3\text{SH}]^+$, $[\text{OHSH}_2]^+$, $[\text{PH}_3\text{SH}]^+$, $[\text{SH}_3\text{C}]^+$ y $[\text{SH}_3]^+$ junto con (i) todos los cationes metálicos de la Tabla 1.1 y (ii) $\text{X}^- = \text{I}^-$. Se detectaron muchos más sistemas con la brecha de banda en la región requerida para su aplicación como materiales fotovoltaicos, todos ellos con cationes fosfonio o sulfonio en su estructura (Tabla 4.3).

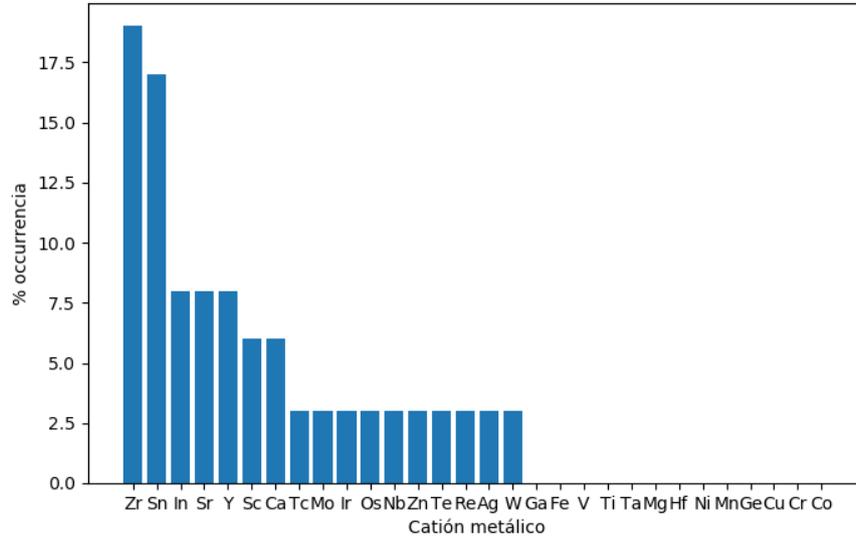


Figura 4.5: Porcentaje de ocurrencia de cationes metálicos en las perovskitas examinadas con las brechas de banda en el intervalo adecuado para su aplicación como materiales fotovoltaicos.

Finalmente, la Figura 4.5 reporta el porcentaje de ocurrencia de los cationes metálicos investigados en las perovskitas cuya brecha de banda está por debajo de 2.0 eV. Se destaca que el metal con mayor frecuencia en este tipo de sistemas es el circonio (19%) y le sigue el estaño (17%). El indio, el estroncio y el itrio (8% cada uno) ocupan el tercer lugar. Estos cinco metales están incluidos en el sesenta por ciento de las perovskitas con intervalos de brecha de banda adecuados en su aplicación como materiales fotovoltaicos. La misma figura muestra los metales que tienen el desempeño más pobre en este sentido, es decir, Ga, Fe, V, Ti, Ta, Mg, Hf, Ni, Mn, Ge, Cu, Cr y Co. Se puede reconocer que entre los sistemas con los intervalos de banda más pequeños determinados, algunos estados de oxidación serán más fáciles de sintetizar, como Sn(II), en comparación con otros como In(II).

Los resultados hasta este punto dan pautas para modular la brecha de banda de HOIPs para su uso en dispositivos fotovoltaicos. Se observa que la brecha de banda se reduce con (i) cationes

Tabla 4.2: HOIPs basadas en cationes de amonio con las brechas de banda dentro de un rango óptimo para ser utilizadas en celdas solares.

Perovskita	Brecha de banda (eV)	Perovskita	Brecha de banda (eV)	Perovskita	Brecha de banda (eV)
NH ₄ SnI ₃	1.89	NH ₄ ScI ₃	2.05	OHNH ₃ SnI ₃	2.08
NH ₄ YI ₃	1.90	NH ₄ CaI ₃	2.06	NH ₂ NH ₃ ZrI ₃	2.09
NH ₄ ZrI ₃	2.02				

moleculares pequeños, (ii) la reducción del carácter electronegativo del átomo que lleva la carga positiva formal en el catión molecular y (iii) la presencia del yoduro como anión haluro. Estos resultados pueden racionalizarse parcialmente considerando el hecho de que la ionicidad generalmente aumenta la brecha de banda de un material, un resultado que es bien conocido en la teoría de bandas. Por otro lado, estas observaciones también sugieren preguntas sobre la relación entre el enlace químico y la brecha de banda en los sistemas investigados. Por ejemplo, el anión cloruro está asociado con los intervalos de banda más grandes. También se observa una disminución de la brecha de banda cuando hay un ácido duro en el centro de la celda unitaria y una base blanda en los bordes correspondientes. Sin embargo, se nota un aumento de la brecha de banda cuando se tiene un ácido molecular más suave y un ácido duro en los bordes asociados. Se observa cómo los resultados del aprendizaje automático pueden generar nuevas preguntas científicas para las cuales se requiere más investigación. De hecho, los estudios sobre la relación de las energías de brecha de banda de las HOIP y las características del enlace químico son escasos.^[100]

Los haluros de HOIPs, presentan propiedades como semiconductores y propiedades optoelectrónicas que dependen del catión de las aminas orgánicas asociada en el sitio A y del metal en el sitio B^[101]. Además, su abundante diversidad química les permite mostrar propiedades ferroeléctricas, mecánicas y calóricas interesantes^[2,101]. Las perovskitas de haluro de Pb y Sn son semiconductores que exhiben un rango de brecha de banda de ~ 1.2 eV a ~ 2.8 eV^[60,102,103]. Sus brechas de banda están principalmente determinadas por el ión haluro, debido a la fuerte contribución de sus orbitales p a la transición óptica, pero también se puede adecuar dicho ancho de banda mediante la alteración del metal del sitio B^[2,60]. La brecha de banda depende en menor medida del catión orgánico del sitio A debido a que los orbitales de C, H, N y O no contribuyen mucho a la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Sin embargo, los cationes de amina del sitio A podrían afectar las brechas de banda al deformar los marcos de perovskitas aniónicas a través de interacciones de dispersión, como enlaces de hidrógeno o interacciones de van der Waals, ante estímulos térmicos y de presión^[103,104]. El yodo es el mejor candidato para celdas solares de perovskita porque las brechas de bandas calculadas están cerca del valor requerido de para celdas solares de unión simple bajo la iluminación solar estándar del modelo Shockley-Queisser^[105].

Tabla 4.3: HOIPs basadas en cationes fosfonio y sulfonio con las brechas de banda dentro de un rango óptimo para ser utilizadas en celdas solares.

Perovskitas	brecha de banda (eV)	Perovskitas	brecha de banda (eV)	Perovskitas	brecha de banda (eV)
PH ₄ SnI ₃	1.59	PH ₄ ScI ₃	1.87	OHPH ₃ SnI ₃	2.00
PH ₄ ReI ₃	1.70	PH ₄ AgI ₃	1.88	PH ₄ TcI ₃	2.00
PH ₄ SrI ₃	1.78	OHPH ₃ ZrI ₃	1.91	PH ₄ OsI ₃	2.02
PH ₄ InI ₃	1.78	PH ₄ CaI ₃	1.91	NH ₃ PH ₂ ZnI ₃	2.04
OHPH ₃ SrI ₃	1.80	PH ₃ SHInI ₃	1.93	PH ₃ SHSnI ₃	2.05
PH ₄ MoI ₃	1.82	PH ₄ IrI ₃	1.94	SH ₃ ZrI ₃	2.06
PH ₃ SHZrI ₃	1.82	NH ₃ PH ₂ ZrI ₃	1.95	OHPH ₃ YI ₃	2.07
PH ₄ ZrI ₃	1.84	PH ₄ TeI ₃	1.96	PH ₄ YI ₃	2.09
PH ₃ SHSrI ₃	1.85	SH ₃ SnI ₃	1.97	OHPH ₃ InI ₃	2.10
PH ₄ WI ₃	1.86	PH ₄ NbI ₃	1.97		

Para concluir, se consideran las estabildades de las HOIPs investigadas hacia su descomposición en halogenuros de amonio, fosfonio o sulfonio y de los cationes metálicos, tal como se especifica en la ecuación (1.1). La Tabla 4.4 reporta aquellas perovskitas en las Tablas 4.2 y 4.3 para las cuales $\Delta E_{\text{disoc}} > 0$. Se observa que sólo algunas de las perovskitas reportadas en las Tablas 4.2 y 4.3 son energéticamente estables respecto a la degradación esquematizada en la ecuación (1.1) Algunas de ellas hasta el punto de que en algunos casos los valores de ΔE_{disoc} están en el orden de las decenas de kcal/mol. También se nota que los cationes moleculares más comunes en la Tabla 4.4 se basan en fósforo y azufre, un hecho que podría brindar importantes directrices para la producción de perovskitas más estables. Finalmente se señala que, ninguno de los sistemas de las Tablas 4.2–4.4 se han reportado previamente en la literatura.

Tabla 4.4: Perovskitas ABX₃ en las Tablas 4.2 y 4.3 para las cuales su degradación en AX y BX₂, de acuerdo a la ecuación (1.1), es endotérmica.¹

Perovskita	ΔE_{disoc} (kcal/mol)	Perovskita	ΔE_{disoc} (kcal/mol)	Perovskita	ΔE_{disoc} (kcal/mol)
PH ₄ TeI ₃	0.37	OHPH ₃ InI ₃	6.50	SH ₃ SnI ₃	9.97
PH ₄ SnI ₃	0.79	OHPH ₃ YI ₃	6.69	OHPH ₃ ZrI ₃	11.72
NH ₃ PH ₂ ZrI ₃	3.22	OHPH ₃ SrI ₃	7.70	PH ₃ SHSrI ₃	16.41
OHPH ₃ SnI ₃	4.33	PH ₃ SHSrI ₃	9.53	OHNH ₃ SnI ₃	37.40
PH ₃ SHInI ₃	5.56				

¹Usualmente los cambios de energía de disociación (microscópicos) se relacionan con el cambio de energía macroscópica bajo el criterio de que la contribución pV a la entalpía suele ser pequeña.^[106]

Conclusiones

Se utilizaron técnicas de aprendizaje profundo, más precisamente una red neuronal convolucional de grafos de cristal para explorar el espacio químico de las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas como posibles materiales fotovoltaicos. Se utilizó esta red neuronal para calcular distintas propiedades (brechas de banda, índices de refracción, energías de atomización, volúmenes de celdas unitarias y densidades volumétricas) de 3,840 HOIPs. A partir de estos sistemas, nuestro método de selección arrojó solo 7 HOIPs que pueden usarse potencialmente en materiales fotovoltaicos. La exploración de más perovskitas reveló que el uso de cationes a base de fosfonio y sulfonio reduce considerablemente las brechas de banda de los sistemas en estudio. Se encontró que los sistemas con las brechas de bandas más adecuadas tienen cationes de peso molecular pequeño y yoduro como contraión. Con respecto a los cationes metálicos, nuestros resultados indican que los metales Zr, Sn, In, Sr e Y están presentes en el 60% de los sistemas examinados con brecha de bandas adecuadas. También se evaluó la estabilidad energética de las perovskitas investigadas y se encontró que el fósforo y el azufre están contenidos en los cationes moleculares más recurrentes en las perovskitas más estables hacia la degradación. En general, nuestra investigación ilustró cómo se pueden usar los métodos de aprendizaje profundo para detectar HOIPs adecuadas en términos de brechas de banda y estabilidad para aplicarlas como materiales fotovoltaicos y cómo estos resultados pueden dar lugar a la preguntas relevantes sobre estas perovskitas.

A.1. Apéndice



Computation of photovoltaic and stability properties of hybrid organic–inorganic perovskites via convolutional neural networks

Victor Alexander Aristizabal-Ferreira¹ · José Manuel Guevara-Vela¹ · Arturo Sauza-de la Vega² · Ángel Martín Pendás³ · Gibran Fuentes-Pineda⁴ · Tomás Rocha-Rinza¹

Received: 19 October 2021 / Accepted: 9 February 2022 / Published online: 28 March 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

Hybrid organic–inorganic perovskites (HOIPs) have gained considerable interest due to their potential applications as photovoltaic materials. Nevertheless, several issues have to be solved on this matter, such as the proper tuning of band gaps and those concerning stability, before these systems can realise their full potential. Here, we used deep learning techniques, more specifically crystal graph neural networks (Xie & Grossman, *Phys. Rev. Let.*, **2018**, 120), abbreviated as CGNN, to explore the chemical space of HOIPs and to address the above mentioned difficulties. We trained this CGNN with a data set comprised of 1346 density functional theory calculations and used it to compute band gaps, refractive indexes, atomisation energies, volumes of unit cells and volumetric densities of 3840 HOIPs. Our screening method permits a rapid selection of perovskites with suitable optoelectronic properties and only 7 have an adequate band gap to be used in photovoltaic technologies. The composition, ABX_3 , of such perovskites is mainly of small molecular cations such as $A = [NH_4]^+$, $[NH_2NH_3]^+$ together with $[OHNH_3]^+$, $B = In^{2+}$, Zr^{2+} along with Sn^{2+} , and $X = I^-$. The consideration of further systems indicates that the occurrence of phosphorus and sulphur in the molecular cation diminishes strongly the band gap of the perovskite. We also considered the stability of the systems with optimal band gaps with respect to their degradation in simple organic and inorganic salts. Overall, our investigation shows how deep learning techniques can be exploited to achieve a rapid screening of potential photovoltaic materials in terms of their electronic properties and stability.

Keywords Perovskites · Deep learning · Crystal graph neural networks · Photovoltaic materials · Band gaps

1 Introduction

Climate change is among the most important and urgent challenges that humanity is facing in this century. We require plenty of strategies to address this threat. According to the Paris agreement, [1] we need more efficient appliances, CO_2 capture technology, and the decarbonisation of our energy grid through the use of sustainable sources of energy, [2] to keep global warming below $2^\circ C$. There is certainly a wide variety of renewable energies: geothermal, on- and offshore windmills, biomass, and solar cells [3]. The last-mentioned technology is particularly attractive because Earth receives a vast amount of energy from the Sun. Indeed, the luminous energy collected by Earth from the Sun in 1 h equals the global energy requirements for a year [4, 5]. Furthermore, the use of photovoltaic cells to convert sunlight directly into electricity, is perhaps the renewable energy technology for which most progress has been made in the last decade. Due partly to (i) new developments in materials and (ii)

✉ Tomás Rocha-Rinza
trocha@iquimica.com.mx

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, C. U., Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico

² Department of Chemistry, Pritzker School of Molecular Engineering, James Franck Institute, Chicago Center for Theoretical Chemistry, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

³ Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Av. Julián Clavería, 8, 33006 Oviedo, Asturias, Spain

⁴ Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar 3000, C.U., Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico

economies of scale, the cost to produce solar energy has decreased in almost 90% since 2010 [6].

This remarkable progress has been boosted via investments not only in new manufacturing processes but also in basic science. There has recently been a very intense research activity dedicated to the discovery of new materials as light-harvesting compounds within solar cells that offer high efficiency at reasonable costs. Among the most promising systems that fulfil these requirements are perovskite-structured materials, i.e., compounds with the crystal structure of calcium titanium oxide CaTiO_3 . More specifically, the perovskites which are considered for applications in photovoltaics are hybrid organic–inorganic perovskites (HOIPs) with the ABX_3 formula where A is an organic cation, B a metal cation and X a halide anion [7, 8]. On top of being economically feasible and environmentally friendly materials, this type of perovskites are susceptible to finely tune their band gap and other optoelectronic properties via changes of its composition [9]. This circumstance makes perovskites particularly attractive as potential photovoltaic materials. However, the enormity of the resulting chemical space renders impractical the investigation of all possible perovskites with traditional experimental methodologies.

In the last 10 years, the application of artificial intelligence has emerged as an alternative to solve very complex problems in science and engineering. Machine Learning (ML), a field of artificial intelligence, has found success in tackling diverse problems in physical chemistry such as the construction of better force fields, [10, 11], the computation of correlation energy [12, 13] along with the prediction of chemical reactions, [14–16] and catalytic activity [17, 18]. However, the most important application of ML in chemistry is perhaps the large-scale exploration of chemical space, which in turn allows for the discovery of new and exciting compounds and materials [19–21]. Hereof, one can find in the literature a number of investigations which exploit ML techniques for the study of perovskites. Some of these reports address the prediction of (i) HOIPs which can be feasibly synthesised [22, 23] (ii) low-dimension perovskites with iodine and lead [24], (iii) the formation energy of double perovskites with the oxide anion as a counterion [25], (iv) resistance to intrinsic dielectric breakdown [26, 27] and (v) cell parameters of double perovskites [28] among other applications. More specifically for this investigation, the band gap relates directly to the efficiency of opto-electronic devices. There are several papers which make use of ML techniques to predict band gaps [29–35]. Nevertheless, the investigations addressing HOIPs on this matter are scarce. For example, Shuaihua et al. [30] utilised ML to predict band gaps in HOIPs. These workers considered, however, metal centres whose oxidation states can hardly be +2, e.g., Si^{2+} , Sb^{2+} and Ti^{2+} . Other dissimilarities between our investigation and that in reference [30] is the use of Neural

Networks (NN) as well as the consideration of elements in the third row in the molecular cations of the HOIPs and the stability towards degradation (*vide infra*). Likewise, Saidi et al. [35] used ML procedures for the computation of band gaps of HOIPs. An important difference of this work with this investigation is that we considered a far larger number of metallic centres and molecular cations which allows for a larger exploration of the chemical space of HOIPs.

Thus, we used machine learning techniques, in particular, artificial neural networks trained with results from density functional theory calculations [36] to explore the large chemical space of potential HOIPs. We considered a sizeable number of possible combinations between different ions to find the best candidate for its potential application in photovoltaic materials. We trained and tested a crystal graph neural network (CGNN) for the determination of properties of perovskites and then we used it in the study of 3840 HOIPs concerning its possible use as photovoltaics. Based on these results, we considered a further set of perovskites as prospective photovoltaic materials. We also addressed the stability of the HOIPs with optimal band gaps towards degradation reactions. This contribution shows how CGNNs can be exploited in the exploration of the chemical space for the acceleration of the discovery of perovskite-structured photovoltaics with tailored stability and electronic properties.

2 Methodology

Machine learning is an area of computer science and a branch of artificial intelligence whose objective is to develop techniques that allow to generalise behaviours from information supplied in the form of examples. Deep learning is a state-of-the-art subcategory of machine learning which deals with the use of NNs [37]. In this work, we use a convolutional neural network. This type of NN employs convolutions instead of general matrix multiplications in at least one of their layers, and it is specialised in the processing of data with topologies similar to those of a grid. Recently, Xie and Grossman [32] built a CGNN using graph representations that allow the use of crystal structures as input data. A graph in this context is a set of objects called vertices or nodes joined by links denoted as edges, which allow representing binary relationships between elements of a set. To create a crystal graph, the nodes are the atoms and the edges are the bonds between them. The whole system is represented by vectors and nodes of different lengths and characteristics, respectively.

These vectors are characterised by properties of the atoms such as group, period and block position in the periodic table, electronegativity, covalent radius, valence electrons, first ionisation energy, electronic affinity and

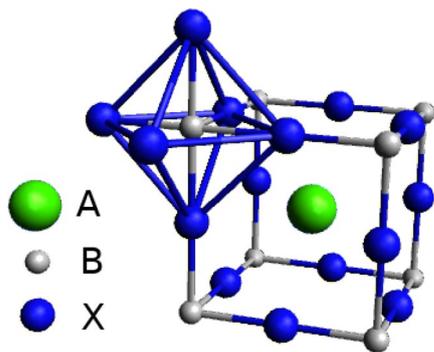


Fig. 1 Structure of the unit cells of the hybrid organic–inorganic perovskites ABX_3 investigated herein. The green sphere denotes a molecular cation A in the middle of the unit cell. The white spheres represent metallic ions B in the vertices of the unit cell. The identity of the cations A and B are reported in Table 1. Finally, the blue spheres indicate halide anions X^- (F^- , Cl^- , Br^- and I^-) in the mid-points of the edges of the unit cell

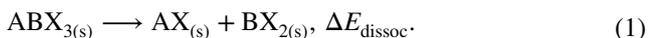
atomic volume. Such feature vector is represented via one hot encoding. Ditto for the interatomic distances taking a range between 0.7 and 5.2 Å distributed in 10 categories. These procedures allow the consideration of constant-sized vectors as entries. Hereof, the pooling layer is used in the neural network to generate a fixed-size vector of characteristics that represents a crystal. The neural network is trained with each property separately, so that the optimised parameters are different for each case. This optimisation is achieved via stochastic gradient descent and backpropagation, to predict results comparable to those accurately calculated from density functional theory (DFT). Indeed, the above mentioned CGNN yields errors which are comparable with those coming from electronic structure calculations for most of the desired properties of the studied perovskites while using training sets of manageable size for the training of the CGNN [32]. We address HOIPs with structures ABX_3 wherein A is a monovalent molecular cation, B is a divalent metallic cation and X is an halide anion (Fig. 1 and Table 1). We optimised the structure of these perovskites, and computed band gaps, refractive indexes, atomisation energies, volumes of unit cells and volumetric densities with the above mentioned CGNN. The training of the exploited CGNN is detailed below.

Based on the predictions of the CGNN, we considered other systems with (i) $A = [PH_4]^+$, $[OHPH_3]^+$, $[NH_3PH_2]^+$, $[CINH_3]^+$, $[ClCH_2NH_3]^+$, $[CH_3PH_3]^+$, $[C_2SH_5]^+$, $[C_3SH_7]^+$, $[C_4SH_9]^+$, $[(CH_3)_3S]^+$, $[CH_3SH_2]^+$, $[NH_3SH]^+$, $[OHSH_2]^+$, $[PH_3SH]^+$, $[SH_3C]^+$, along with $[SH_3]^+$ (ii) B = all the metallic cations reported in Table 1 and (iii) $X = I^-$ for which we carried a similar procedure, but we only determined band gaps. We also computed the energies for the decomposition

Table 1 Cations A and B in the structures of the perovskites shown in Fig. 1

32 molecular cations	
$[NH_4]^+$	$[CH_3C(NH_2)_2]^+$
$[NH_3NH_2]^+$	$[(CH)_4NH_2]^+$
$[C_3N_2H_5]^+$	$[C(CH_3)NH_3]^+$
$[CH_3CH_2NH_3]^+$	$[C_3OH_7]^+$
$[(CH_3)_3NH]^+$	$[C_5NH_{12}]^+$
$[CH_3(CH_2)3NH_3]^+$	$[C_6OH_{13}]^+$
30 metallic centres	
Ag^{2+}	Os^{2+}
Ga^{2+}	Tc^{2+}
Mn^{2+}	Zn^{2+}
$[C_7H_6]^+$	Ca^{2+}
$[(CH_3)_2(CH_2)_2NH_2]^+$	Re^{2+}
$[C_2OH_5]^+$	Te^{2+}
$[C_4OH_9]^+$	Zr^{2+}
$[C_6NH_{14}]^+$	Mo^{2+}
$[CH_3NH_3]^+$	$[NH_3OH]^+$
$[CH(NH_2)_2]^+$	$[(CH_2)_3NH_2]^+$
$[NC_4H_8]^+$	$[(CH_3)_2NH_2]^+$
$[(CH_3)_4N]^+$	$[(NH_2)_3C]^+$
$[(CH_3)_2CHNH_3]^+$	$[CH_3(CH_2)_1NH_3]^+$
$[C_3H_4NS]^+$	$[C_3H_4NS]^+$
$[C(CH_3)_2CH_2NH_2]^+$	$[C(CH_3)_2CH_2NH_2]^+$
$[C_2NH_6]^+$	$[C_2NH_6]^+$
$[C_4NH_{10}]^+$	$[C_4NH_{10}]^+$
$[C_5OH_{11}]^+$	$[C_5OH_{11}]^+$
$[Cu^{2+}]$	$[Cu^{2+}]$
$[Ir^{2+}]$	$[Ir^{2+}]$
$[Sr^{2+}]$	$[Sr^{2+}]$
$[Fe^{2+}]$	$[Fe^{2+}]$
$[Mg^{2+}]$	$[Mg^{2+}]$
$[Ta^{2+}]$	$[Ta^{2+}]$
$[Y^{2+}]$	$[Y^{2+}]$

of the perovskites with optimal band gaps according to the process,



3 Computational details

3.1 Geometry optimisations

We optimised the crystal structure of 3840 different perovskites using DFT, in particular combining the PBE functional [38] with ad-hoc ultrasoft pseudopotentials, as implemented in the QUANTUM ESPRESSO [39–41] suite of programs. The kinetic energy cutoff for wavefunction and charge density for these geometry optimisations were 16 and 200 Ry respectively. We took into account the combinations corresponding to 32 molecular cations, 30 metal cations and 4 halide anions for a total of 3840 data points as mentioned above. We considered the typical structure of HOIPs, ABX_3 , in which A represents a monovalent molecular cation, B a divalent metallic ion and X a halide ion as shown in Fig. 1 and Table 1. We started from initial orthorhombic crystal structures ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) but these angles were relaxed in geometry optimisations without restriction. We preprocessed the output data of QUANTUM ESPRESSO with the aid of the software DIFFPY [42–45] to get CIF files.

The structures for AX and BX_2 to be considered in Equation (1) were taken directly from the Materials Project website [46–49]. We performed an unrestricted geometry optimisation of AX and BX_2 in the same way that we did for ABX_3 , to obtain the necessary electronic energies for the computation of ΔE_{dissoc} . Finally, we point out that the kinetic energy cutoffs for the wavefunction and charge density for these electronic structure calculations in QUANTUM ESPRESSO were 60 and 450 Ry respectively.

3.2 Training of the neural network

Xie and Grossman trained their CGNN by considering perovskites with the sites (i) A as a monovalent metallic cation, (ii) B as a divalent metallic cation and (iii) X as one of several elements from O, N, S, and F. We trained this CGNN with a database of perovskites wherein the sites A and X are occupied by monovalent molecular cations and halide anions (F^- , Cl^- , Br^- or I^-) respectively. Our training employed 1, 346 HOIPs and their computed properties with density functional theory calculations [36]. This database comprised perovskites in different crystalline systems, formed by 16 organic cations in site A; the Ge, Pb and Sn divalent cations in position B and finally any of the halide anions in location

X. As it is usual in machine learning protocols, we divided this database in three parts: training (60%), validation (20%) and testing (20%). The hyperparameters used in the CGNN are (i) the stochastic gradient descent to find the parameters that minimise the loss function; (ii) the learning rate (0.01); (iii) the number of hidden atom features in convolutional layers (64); (iv) the number of hidden features after pooling (128); (v) the number of convolutional layers (3); and (vi) the number of hidden layers after pooling (1).

4 Results and discussion

We present now the most important results of our investigation. We take first into account the training and the testing of the CGNN for the computation of the band gap, index of refraction, atomisation energy, volume of the unitary cell and volumetric density. Later, we consider the computation of these properties by the CGNN with the compositions indicated in Table 1. Finally, we present the examination of the stability for the perovskites with optimal band gaps as potential photovoltaic materials.

4.1 Training and testing of the crystal graph neural network

The data for the training and testing of the CGNN of Xie and Grossman were obtained via DFT calculations. The results for such training and testing for the computation of the above-mentioned properties are shown in Fig. 2a–b.

The correlation coefficient, r , ideally equal to 1, provides information about the random error between the testing data and those computed by the CGNN. Besides, r is also a statistical measure of the reliability of the regression. Still, it is desirable to have other statistical parameters to assess different sources of error in the predictions of the CGNN. The systematic error can be appraised from the slope of the straight line which results from the correlation of the values computed with the employed CGNN and DFT. The optimum value of this slope is equal to 1. The intercept of this line should ideally equal zero and the corresponding deviations are indicators of a constant systematic error. Finally, the standard deviation around the line of regression, $S_{x/y}$, accounts for the dispersion of the data around such line and it gives an evaluation of the aleatory error in the method. Table 2 summarises the statistics of regression for the examined properties.

The parameters of Table 2 show that the CGNN performs well to predict the properties for which the training was performed, i.e., band gaps, indexes of refraction, atomisation energies, volumes of the unit cell and volumetric densities. In all cases, the correlation coefficient is larger than 0.95. This result indicates that the comparison of the data

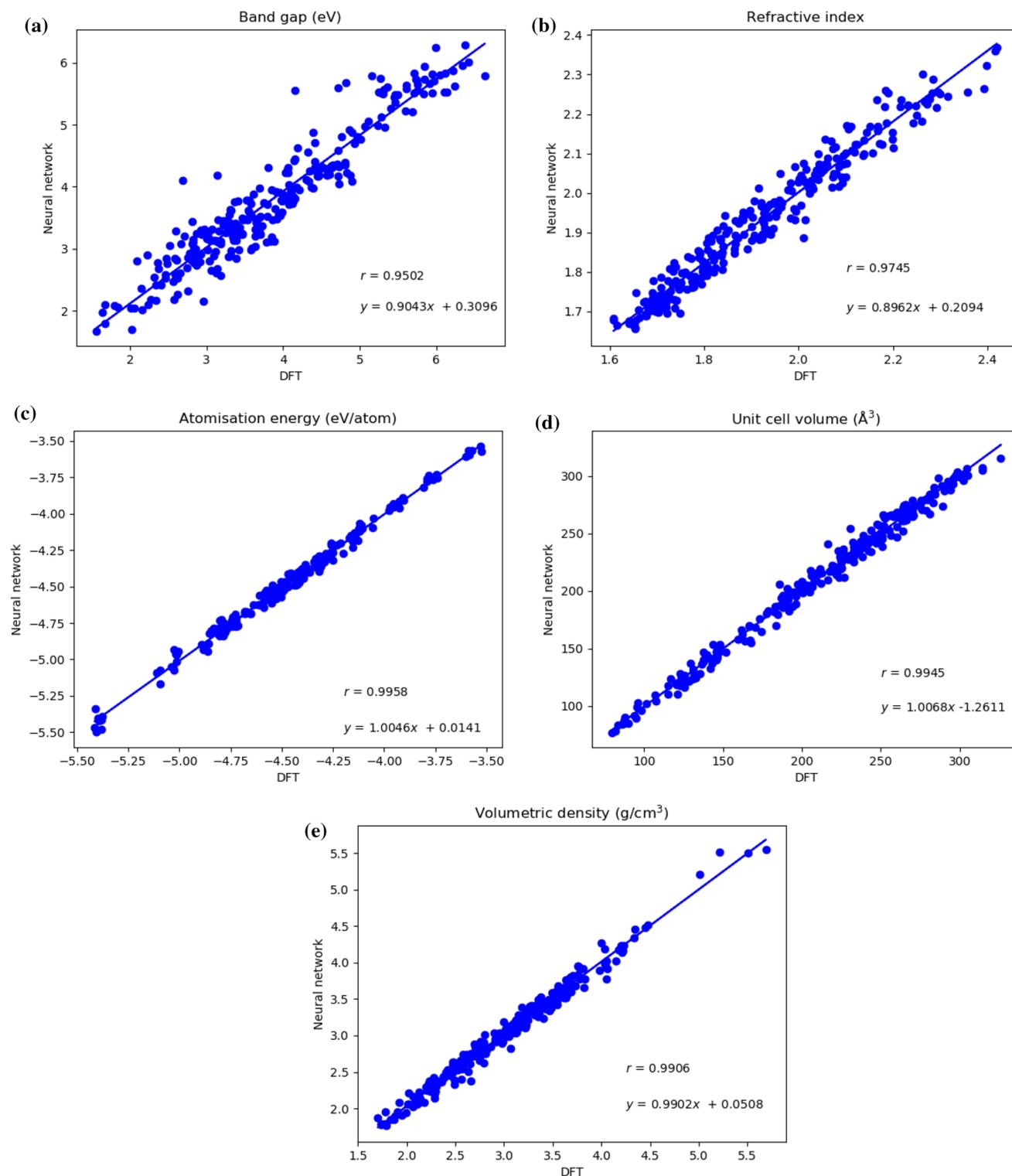


Fig. 2 Correlation between the properties (a) band gap, (b) index of refraction, (c) atomisation energy, (d) volume of the unit cell and (e) volumetric density computed with (i) DFT and (ii) the crystal graph neural network exploited in this work

computed with DFT and with the CGNN are well-matched via a linear model and that they are highly correlated. Regarding the slope and the intercept, the obtained values are close to the ideal values, 1 and 0 respectively. These

results indicate a good performance of the CGNN. Finally, in respect of the standard deviation, the value corresponding to the band gap is 8.6 % and those corresponding to the other properties are smaller than 3.0%, in all cases.

Table 2 Statistical parameters for the regressions in Fig. 2a–e

Property	Correlation coefficient (r)	Slope	Intercept	Standard deviation ($S_{x/y}$)
Band gap	0.9502	0.9043	0.3096	0.326 (8.6%)
Index of refraction	0.9745	0.8962	0.2094	0.0365 (1.9%)
Atomisation energy	0.9958	1.0046	0.0141	0.0313 (0.7%)
Volume of the unit cell	0.9945	1.0068	-1.2611	6.2495 (3.0%)
Volumetric density	0.9906	0.9902	0.0508	0.0886 (2.9%)

4.2 Computation of properties

The structures obtained as a result of the geometry optimisations of the unit cells with the program QUANTUM ESPRESSO were used as input data for the CGNN trained with the properties shown in Fig. 2a–e. The corresponding results are shown in Fig. 3a–e wherein one can observe the distribution of the data for each computed feature. Regarding the band gap (Fig. 3a), the largest number of crystals are between 3.5 and 4.3 eV, in respect of the index of refraction (Fig. 3b) in the range of 1.75–1.85, concerning the atomisation energy (Fig. 3c) in the interval -4.50 to -4.10 eV/atom. Finally, for the unit cell volume (Fig. 3d) and the volumetric density (Fig. 3e), most of the computed values fall within the 175–300 Å³ and 2.6–3.5 g/cm³ intervals, respectively.

These results are useful to examine the changes of every property when we modify one of the components of the crystal, either the organic moiety, the metallic centre or the halide anion, and we keep constant the other two constituents. For example, if we plot the band gap for the different metallic cations while maintaining unchanged the organic cation and the corresponding halide (Fig. 4), we note that halides have different effects on the band gap, iodide/chloride anions generate the smallest/largest band gaps (Cl > F > Br >> I). We notice that fluorine and chlorine are exchanged in relation to their position in the periodic table, an observation which might warrant a posterior investigation. We also observe strong variations of this property when we change the metallic centre. We focused herein on the trends of the band gap values, due to its direct relationship with the performance of a photovoltaic device. As stated in Sect. 1, perovskites are promising materials to be used in solar cells due to their low production costs and the increase in efficiency that these materials have had in the last few years. The solar cells based on perovskites which represent the largest efficiency are of the tandem type, with two layers of photovoltaic materials with different band gaps [50]. For example, a tandem perovskite solar cell, including a sheet with a band gap equal to 1.75 eV can have an efficiency superior to a silicon-based photovoltaic device. This type of tandem photovoltaic cells require perovskites with band gaps between 0.9 and 1.2 eV and a frontal cell with a band gap between 1.7–1.9 eV [50]. Given the high values of the

band gap of the perovskites computed in Figure 3a, we are interested in determining the components which result in the smallest band gaps.

We noticed that the smallest molecular cations, e.g. NH₄⁺, [NH₂NH₃]⁺ and [OHNH₃]⁺, are those for which the band gap is below 2.0 eV. Furthermore, Table 3 shows that the systems with the smallest band gaps have iodide as counterion as mentioned above,

Based on these results, we consider the small molecular cations A = [PH₄]⁺, [OHPH₃]⁺, [NH₃PH₂]⁺, [CINH₃]⁺, [ClCH₂NH₃]⁺, [CH₃PH₃]⁺, [C₂SH₅]⁺, [C₃SH₇]⁺, [C₄SH₉]⁺, [(CH₃)₃S]⁺, [CH₃SH₂]⁺, [NH₃SH]⁺, [OHSH₂]⁺, [PH₃SH]⁺, [SH₃C]⁺, along with [SH₃]⁺ together with (i) all the metallic cations in Table 1 and (ii) X⁻ = I⁻. We detected far more systems with the band gap in the required region for their application as photovoltaic materials, all of them containing phosphonium or sulphonium cations.

Finally, Fig. 5 reports the percentage of occurrence of the investigated metallic cations in the perovskites whose band gap is below 2.0 eV. We note that the most frequent metal in such systems is zirconium (19%) and tin (17%) comes next. Indium, strontium and yttrium (8% each) are in third place. These five metals are included in sixty percent of the perovskites with suitable band gap intervals in their application as photovoltaics. The same figure shows metals which have the poorest performance in this regard, i.e., Ga, Fe, V, Ti, Ta, Mg, Hf, Ni, Mn, Ge, Cu, Cr, and Co. We acknowledge that among the systems with the determined smallest band gaps, some oxidation states will be easier to be synthesised such as Sn(II) as opposed to others like In(II). Nevertheless, we took into account the metallic cations for which the oxidation state II is still reasonable to be experimentally obtained.

Our results up to this point give directives to modulate the band gap of HOIPs for its use in photovoltaic devices. The band gap is reduced with (i) small molecular cations, (ii) the reduction of the electronegative character of the atom bearing the formal positive charge in the molecular cation and (iii) the occurrence of iodide as the halide anion. These results can partially be rationalised by considering the fact that ionicity generally increases the band gap of a material, a result which is well known in standard band theory. On the other hand, these observations also provoke questions regarding the relationship between chemical bonding and

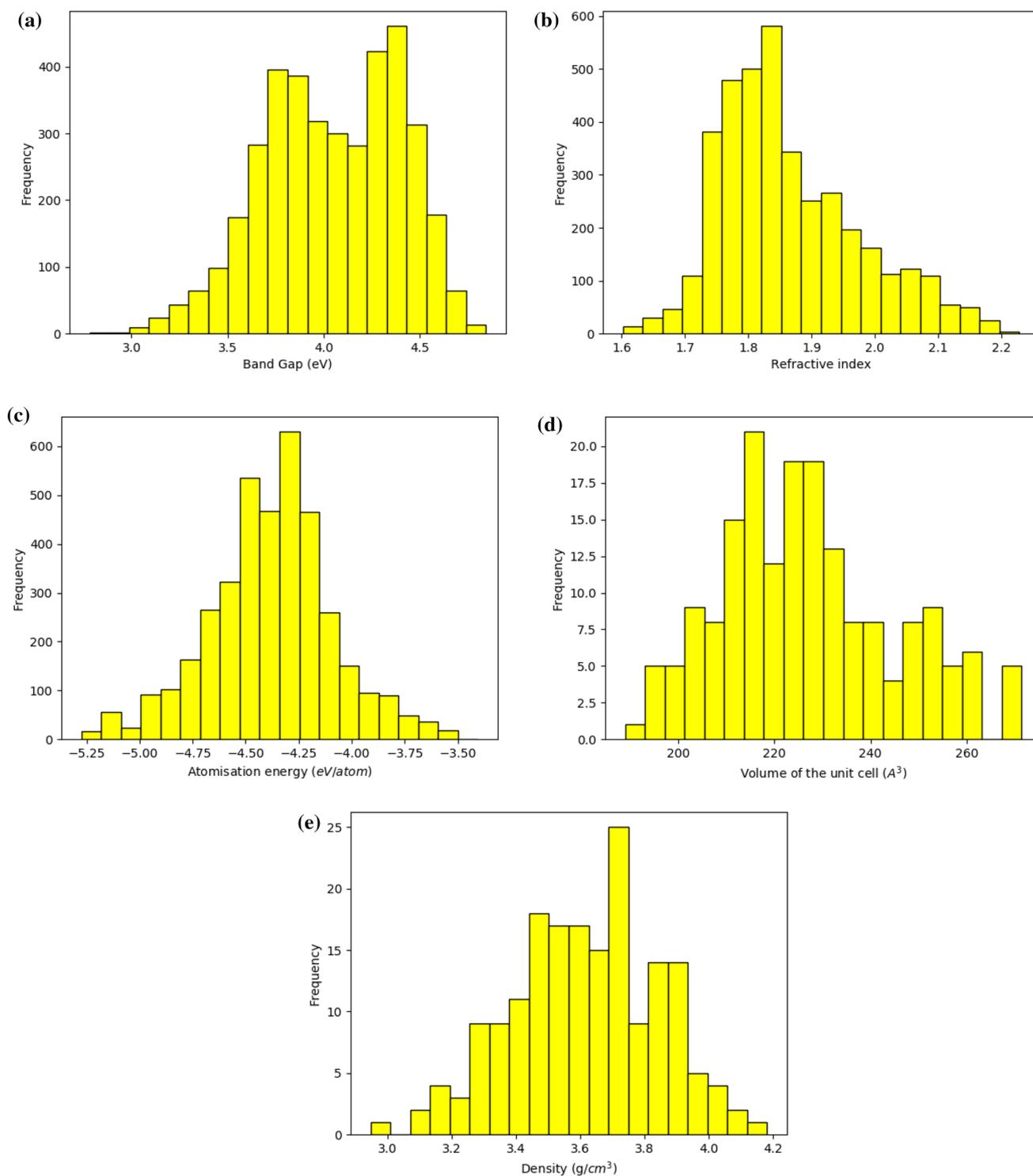


Fig. 3 Distribution of the properties (a) band gap, (b) refractive index, (c) atomisation energy, (d) volume of the unit cells and (e) volumetric density for the perovskites schematised in Fig. 1 and Table 1

the band gap in the investigated systems. For example, the chloride anion is associated with the largest band gaps. We also observed a decrease of the band gap when there is a hard acid in the centre of the unit cell and a soft base in the

corresponding edges. Nevertheless, we note an increase of the band gap when we have a softer molecular acid and a hard acid in the associated edges. We note how machine learning results can arise new scientific questions for which

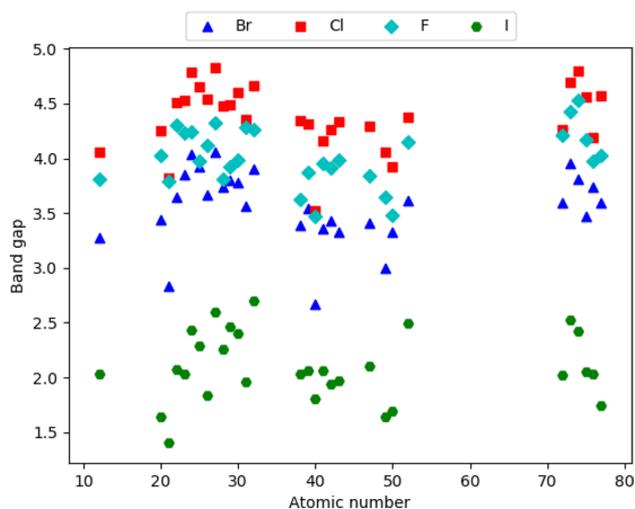


Fig. 4 Band gap as a function of the atomic number of the metallic centre for the investigated hybrid organic–inorganic perovskites with the molecular cation NH_4^+

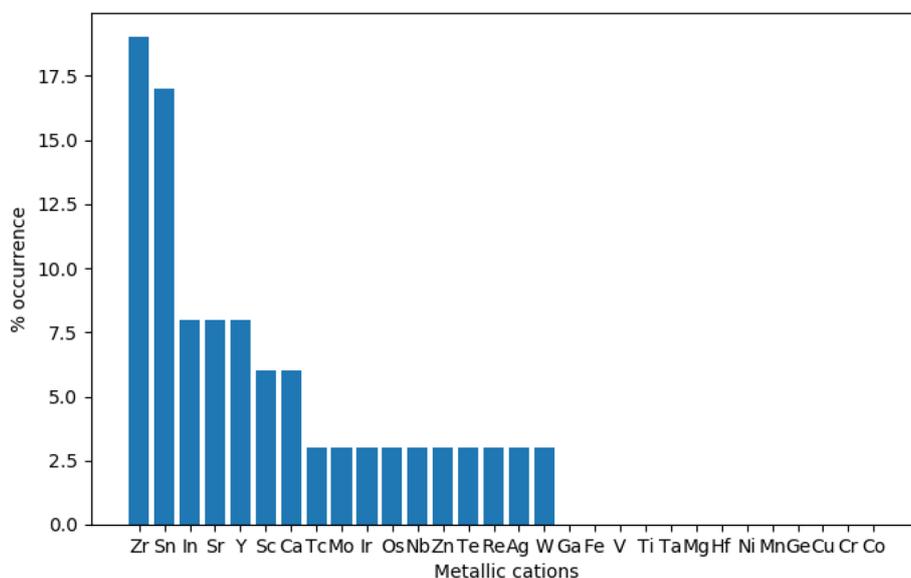
further investigation is required. Indeed, the studies which aim to relate band gap energies of HOIPs with their chemical bonding scenario are scarce [51].

To conclude, we considered the stabilities of the investigated HOIPs towards its decomposition in the associated ammonium/phosphonium and metallic halides as specified

Table 3 The 7 HOIPs based on ammonium cations with the band gaps within an optimum range to be used in solar cells

Perovskite	Band gap (eV)	Perovskite	Band gap (eV)	Perovskite	Band gap (eV)
NH_4SnI_3	1.89	NH_4ScI_3	2.05	$\text{OHNH}_3\text{SnI}_3$	2.08
NH_4YI_3	1.90	NH_4CaI_3	2.06	$\text{NH}_2\text{NH}_3\text{ZrI}_3$	2.09
NH_4ZrI_3	2.02				

Fig. 5 Percentage of occurrence of metallic cations in the examined perovskites with the band gaps in the suitable interval for their application as photovoltaic materials



in equation (1). Table 5 reports those perovskites in Tables 3 and 4 for which $\Delta E_{\text{dissoc}} > 0$. We observe that most of the perovskites for the last-mentioned charts are energetically stable with respect to the degradation schematised in Eq. (1) to the extent that in some cases the values of ΔE_{dissoc} is in the order of tens of kcal/mol. We also noted that the most common molecular cations in Table 5 are based on phosphorus and sulphur, a fact which could give important directives for the production of more stable perovskites. We finally point out that to the best of our knowledge none of the systems in Tables 3, 4, 5 have been previously reported in the literature. We hope that those perovskites in Table 5 might be interesting prospective materials for HOIPs in photovoltaic devices.

5 Concluding remarks

We used deep learning techniques, more precisely a crystal graph convolutional neural network to explore the chemical space of hybrid organic–inorganic perovskites as potential photovoltaic materials. We used this neural network to compute distinct properties (band gaps, refraction indexes, atomisation energies, unit cell volumes and volumetric densities) of 3840 HOIPs. From these systems, our screening method yielded only 7 HOIPs that can be potentially used in photovoltaic materials. The exploration of further perovskites revealed that the use of phosphonium and sulphonium-based

Table 4 The 29 HOIPs based on phosphonium and sulphonium cations with the band gaps within an optimum range to be used in solar cells

Perovskite	Band gap (eV)	Perovskite	Band gap (eV)	Perovskite	Band gap (eV)
PH ₄ SnI ₃	1.59	PH ₄ ScI ₃	1.87	OHPH ₃ SnI ₃	2.00
PH ₄ ReI ₃	1.70	PH ₄ AgI ₃	1.88	PH ₄ TcI ₃	2.00
PH ₄ SrI ₃	1.78	OHPH ₃ ZrI ₃	1.91	PH ₄ OsI ₃	2.02
PH ₄ InI ₃	1.78	PH ₄ CaI ₃	1.91	NH ₃ PH ₂ ZnI ₃	2.04
OHPH ₃ SrI ₃	1.80	PH ₃ SHInI ₃	1.93	PH ₃ SHSnI ₃	2.05
PH ₄ MoI ₃	1.82	PH ₄ IrI ₃	1.94	SH ₃ ZrI ₃	2.06
PH ₃ SHZrI ₃	1.82	NH ₃ PH ₂ ZrI ₃	1.95	OHPH ₃ YI ₃	2.07
PH ₄ ZrI ₃	1.84	PH ₄ TeI ₃	1.96	PH ₄ YI ₃	2.09
PH ₃ SHSrI ₃	1.85	SH ₃ SnI ₃	1.97	OHPH ₃ InI ₃	2.10
PH ₄ WI ₃	1.86	PH ₄ NbI ₃	1.97		

Table 5 Perovskites in Tables 3 and 4 for which their degradation into AX and BX₂ according to Eq. (1), is endothermic

Perovskite	ΔE_{dissoc} (kcal/mol)	Perovskite	ΔE_{dissoc} (kcal/mol)	Perovskite	ΔE_{dissoc} (kcal/mol)
PH ₄ TeI ₃	0.37	OHPH ₃ InI ₃	6.50	SH ₃ SnI ₃	9.97
PH ₄ SnI ₃	0.79	OHPH ₃ YI ₃	6.69	OHPH ₃ ZrI ₃	11.72
NH ₃ PH ₂ ZrI ₃	3.22	OHPH ₃ SrI ₃	7.70	PH ₃ SHSrI ₃	16.41
OHPH ₃ SnI ₃	4.33	PH ₃ SHSrI ₃	9.53	OHNH ₃ SnI ₃	37.40
PH ₃ SHInI ₃	5.56				

cations abates considerably the band gaps of the systems under study. We found that the systems with the most adequate band gaps have small molecular cations and they contain iodide as counterion. Regarding the metallic cations, our results indicate that Zr, Sn, In, Sr and Y occur in sixty percent of the examined systems with suitable band gaps. We also assessed the energetic stability of the investigated perovskites and we found that phosphorus and sulphur are contained in the most recurrent molecular cations in the most stable perovskites towards degradation. Overall, our investigation illustrated how deep learning methods can be used to detect suitable HOIPs in terms of band gap and stability to be applied as photovoltaic materials and how these results can raise relevant questions about these perovskites.

Acknowledgements We acknowledge financial support from CONACyT/Mexico (grant 596648/738983). We are also thankful to DGTIC-UNAM (grant LANCAT-UNAM-DGTIC-250) for computer time and AMP is grateful to Spanish MICINN for funding (grant PGC2018-095953-B-I00).

References

- Lawrence MG, Schäfer S, Muri H, Scott V, Oshlies A, Vaughan NE, Boucher O, Schmidt H, Haywood J, Scheffran J (2018) *Nat. Commun.* 9:3734
- Xu Y, Ramanathan V, Victor DG (2018) *Nature* 564:30–32
- Stokes LC, Warshaw C (2017) *Nat. Energy* 2:17107
- Lewis NS, Nocera DG (2006) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103:15729–15735
- Crabtree GW, Lewis NS (2007) *Phys. Today* 60:37–42
- Lazard Ltd - Financial advisory, asset management firm, *Levelized Cost Of Energy, Levelized Cost Of Storage, and Levelized Cost Of Hydrogen 2020*, Retrieved on Oct 18th, 2021. <https://www.lazard.com/perspective/levelized-cost-of-energy-levelized-cost-of-storage-and-levelized-cost-of-hydrogen-2020/>
- Wang R, Mujahid M, Duan Y, Wang Z-K, Xue J, Yang Y (2019) *Adv. Funct. Mater.* 29:1808843
- Jošt M, Kegelmann L, Korte L, Albrecht S (2020) *Adv. Energy Mater.* 10:1904102
- Wolf SD, Holovsky J, Moon S-J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F-J, Yum J-H, Ballif C (2014) *J. Phys. Chem. Lett.* 5:1035–1039
- Popelier PLA (2015) *Int. J. Quantum Chem.* 115:1005–1011
- Botu V, Batra R, Chapman J, Ramprasad R (2016) *J. Phys. Chem. C* 121:511–522
- McDonagh JL, Silva AF, Vincent MA, Popelier PLA (2017) *J. Chem. Theory Comput.* 14:216–224
- Margraf JT, Reuter K (2018) *J. Phys. Chem. A* 122:6343–6348
- Kayala MA, Azencott C-A, Chen JH, Baldi P (2011) *J. Chem. Inf. Model.* 51:2209–2222
- Kayala MA, Baldi P (2012) *J. Chem. Inf. Model.* 52:2526–2540
- Segler MHS, Waller MP (2017) *Chem. Eur. J.* 23:5966–5971
- Kitchin JR (2018) *Nat. Catal.* 1:230–232
- Bonk BM, Weis JW, Tidor B (2019) *J. Am. Chem. Soc.* 141:4108–4118
- Sánchez-Lengeling B, Aspuru-Guzik A (2018) *Science* 361:360–365
- Butler KT, Davies DW, Cartwright H, Isayev O, Walsh A (2018) *Nature* 559:547–555
- Schütt KT, Gastegger M, Tkatchenko A, Müller K-R, Maurer RJ (2019) *Nat. Commun.* 10:5024
- Balachandran PV, Kowalski B, Sehirlioglu A, Lookman T (2018) *Nat. Commun.* 9:1668
- Zhang S, Lu T, Xu P, Tao Q, Li M, Lu W (2021) *J. Phys. Chem. Lett.* 12:7423–7430 (PMID: 34337946)
- Lyu R, Moore CE, Liu T, Yu Y, Wu Y (2021) *J. Am. Chem. Soc.* 143:12766–12776 (PMID: 34357756)
- Im J, Lee S, Ko T-W, Kim HW, Hyon Y, Chang H (2019) *npj Comput. Mater.* 5:37
- Gladkikh V, Kim DY, Hajibabaei A, Jana A, Myung CW, Kim KS (2020) *J. Phys. Chem. C* 124:8905–8918
- Kim C, Pilania G, Ramprasad R (2016) *J. Phys. Chem.* 120:14575–14580
- Zhang Y, Xu X (2021) *Int. J. Quantum Chem.* 121:e26480

29. Pilania G, Mannodi-Kanakkithodi A, Uberuaga BP, Ramprasad R, Gubernatis JE, Lookman T (2016) *Sci. Rep.* 6:19375
30. Lu S, Zhou Q, Ouyang Y, Guo Y, Li Q, Wang J (2018) *Nat. Commun.* 9:3405
31. Y. Zhuo, A. Mansouri Tehrani, J. Brgoch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 1668–1673
32. Xie T, Grossman JC (2018) *Phys. Rev. Lett.* 120:145301
33. Dey P, Bible J, Datta S, Broderick S, Jasinski J, Sunkara M, Menon M, Rajan K (2014) *Comput. Mater. Sci.* 83:185–195
34. Lee J, Seko A, Shitara K, Nakayama K, Tanaka I (2016) *Phys. Rev. B* 93:115104
35. Saidi WA, Shadid W, Castelli IE (2020) *npj Comput. Mater.* 6:36
36. Kim C, Huan TD, Krishnan S, Ramprasad R (2017) *Sci. Data* 4:170057
37. IBM Cloud Education, *Machine Learning*, **2020**, Retrieved on Oct 18th, 2021. <https://www.ibm.com/cloud/learn/machine-learning>
38. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) *Phys. Rev. Lett.* 77:3865–3868
39. ...Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, Corso AD, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen AP, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch RM (2009) *J. Phys. Condens. Matter* 21:395502
40. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncè, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, 29, 465901
41. Giannozzi P, Baseggio O, Bonfà P, Brunato D, Car R, Carnimeo I, Cavazzoni C, de Gironcoli S, Delugas P, Ruffino FF, Ferretti A, Marzari N, Timrov I, Urru A, Baroni S (2020) *J. Chem. Phys.* 152:154105
42. Juhás P, Louwen JN, van Eijck L, Vogt ETC, Billinge SJL (2018) *J. Appl. Cryst.* 51:1492–1497
43. Juhás P, Farrow CL, Yang X, Knox KR, Billinge SJL (2015) *Acta Cryst.* 71:562–568
44. Granlund L, Billinge SJL, Duxbury PM (2015) *Acta Cryst.* 71:392–409
45. Juhás P, Davis T, Farrow CL, Billinge SJL (2013) *J. Appl. Cryst.* 46:560–566
46. Jain A, Ong SP, Hautier G, Chen W, Richards WD, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson KA (2013) *APL Materials* 1:011002
47. M. de Jong, W. Chen, T. Angsten, A. Jain, R. Notestine, A. Gamst, M. Sluiter, C. Krishna Ande, S. van der Zwaag, J. J. Plata, C. Toher, S. Curtarolo, G. Ceder, K. A. Persson, M. Asta, *Scientific Data* **2015**, 2
48. M. de Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta, K. A. Persson, *Scientific Data* **2015**, 2
49. *materialsproject.org*, Retrieved on Oct 18th, 2021. <https://materialsproject.org>
50. Eperon GE, Leijtens T, Bush KA, Prasanna R, Green T, Wang JT-W, McMeekin DP, Volonakis G, Milot RL, May R, Palmstrom A, Slotcavage DJ, Belisle RA, Patel JB, Parrott ES, Sutton RJ, Ma W, Moghadam F, Conings B, Babayigit A, Boyen H-G, Bent S, Giustino F, Herz LM, Johnston MB, McGehee MD, Snaith HJ (2016) *Science* 354:861–865
51. Syzgantseva MA, Syzgantseva OA (2019) *Theor. Chem. Acc.* 138:52

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Bibliografía

- [1] P. Roy, V. Waghmare, T. Maiti, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 54636–54643. [XI, 9](#)
- [2] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, A. K. Cheetham, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16099. [XI, 10, 12, 48](#)
- [3] S. Bowden, C. Honsberg, *Photovoltaics Education Website*, <https://www.pveducation.org>, **2019**, En línea; accedido el 13 de agosto del 2022. [XI, 13, 14, 15, 16](#)
- [4] J.-P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, *Science* **2017**, *358*, 739–744. [XI, 16, 17](#)
- [5] J. M. Gutierrez Jiménez, V. Lachares Barrasa, *Elementos de matemática discreta*, Universidad de la Rioja, **2010**. [XI, 18, 19](#)
- [6] C. McGlade, P. Ekins, *Nature* **2015**, *517*, 187–203. [1](#)
- [7] Organización Mundial de la Salud, *Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado*, <http://www.who.int>, **2018**, en línea; accedido el 20 de noviembre de 2021. [1](#)
- [8] Z. Hussain, *Photon Science for Renewable Energy*, <https://www.escholarship.org/uc/item/9kq956f1>, **2010**, en línea; accedido el 20 de noviembre de 2021. [1](#)
- [9] Lazard Ltd - Financial advisory and asset management firm, *Lazard's Levelized Cost of Energy analysis*, **2020**, En línea; accedido el 14 de abril del 2022. <https://www.lazard.com/media/451419/lazards-levelized-cost-of-energy-version-140.pdf>. [2](#)
- [10] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z.-K. Wang, J. Xue, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808843. [2](#)
- [11] M. Jošt, L. Kegelmann, L. Korte, S. Albrecht, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1904102. [2](#)
- [12] S. D. Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, *Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1035–1039. [2](#)
- [13] P. L. A. Popelier, *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 1005–1011. [2](#)
- [14] V. Botu, R. Batra, J. Chapman, R. Ramprasad, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *121*, 511–522. [2](#)

- [15] J. L. McDonagh, A. F. Silva, M. A. Vincent, P. L. A. Popelier, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *14*, 216–224. [2](#)
- [16] J. T. Margraf, K. Reuter, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 6343–6348. [2](#)
- [17] M. A. Kayala, C.-A. Azencott, J. H. Chen, P. Baldi, *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, *51*, 2209–2222. [2](#)
- [18] M. A. Kayala, P. Baldi, *J. Chem. Inf. Model.* **2012**, *52*, 2526–2540.
- [19] M. H. S. Segler, M. P. Waller, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5966–5971. [2](#)
- [20] J. R. Kitchin, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 230–232. [2](#)
- [21] B. M. Bonk, J. W. Weis, B. Tidor, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4108–4118. [2](#)
- [22] B. Sánchez-Lengeling, A. Aspuru-Guzik, *Science* **2018**, *361*, 360–365. [3](#)
- [23] K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, A. Walsh, *Nature* **2018**, *559*, 547–555.
- [24] K. T. Schütt, M. Gastegger, A. Tkatchenko, K.-R. Müller, R. J. Maurer, *Nat. Commun.* **2019**, *10*. [3](#)
- [25] P. V. Balachandran, B. Kowalski, A. Sehirlioglu, T. Lookman, *Nat. Commun* **2018**, *9*, 1668. [3](#)
- [26] S. Zhang, T. Lu, P. Xu, Q. Tao, M. Li, W. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 7423–7430, PMID: 34337946. [3](#)
- [27] R. Lyu, C. E. Moore, T. Liu, Y. Yu, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12766–12776, PMID: 34357756. [3](#)
- [28] J. Im, S. Lee, T.-W. Ko, H. W. Kim, Y. Hyon, H. Chang, *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 37. [3](#)
- [29] V. Gladkikh, D. Y. Kim, A. Hajibabaei, A. Jana, C. W. Myung, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8905–8918. [3](#)
- [30] C. Kim, G. Pilania, R. Ramprasad, *J. Phys. Chem.* **2016**, *120*, 14575–14580. [3](#)
- [31] Y. Zhang, X. Xu, *Int. J. Quantum Chem.* **2021**, *121*, e26480. [3](#)
- [32] G. Pilania, A. Mannodi-Kanakithodi, B. P. Uberuaga, R. Ramprasad, J. E. Gubernatis, T. Lookman, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19375. [3](#)
- [33] S. Lu, Q. Zhou, Y. Ouyang, Y. Guo, Q. Li, J. Wang, *Nat. Chem.* **2018**, *9*, 3405. [3](#)
- [34] Y. Zhuo, A. Mansouri Tehrani, J. Brgoch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1668–1673.
- [35] T. Xie, J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 145301. [3](#), [4](#), [36](#)
- [36] P. Dey, J. Bible, S. Datta, S. Broderick, J. Jasinski, M. Sunkara, M. Menon, K. Rajan, *Comput. Mater. Sci.* **2014**, *83*, 185–195.

-
- [37] J. Lee, A. Seko, K. Shitara, K. Nakayama, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 115104.
- [38] W. A. Saidi, W. Shadid, I. E. Castelli, *NPJ Comput. Mater.* **2020**, *6*, 36. [3](#)
- [39] IBM Cloud Education, *Machine Learning*, **2020**, En línea; accedido el 19 de abril del 2022. <https://www.ibm.com/cloud/learn/machine-learning>. [3](#)
- [40] P. Kaur, K. Singh, *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 5521–5535. [7](#)
- [41] A. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mater. Res. Innov.* **2000**, *4*, 3–26. [7](#)
- [42] S. A. Pauli, P. R. Willmott, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 264012. [7](#)
- [43] S. Vasala, M. Karppinen, *Prog. Solid State Chem.* **2015**, *43*, 1–36. [7](#), [8](#)
- [44] D. Giovanni, H. Ma, J. Chua, M. Grätzel, R. Ramesh, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T. C. Sum, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1553–1558. [7](#)
- [45] M. A. Farid, Y. Chen, G. Cai, J. Xin, G. Li, J. Sun, F. Liao, J. Lin, *Phys. C: Supercond. Appl.* **2022**, *598*, 1354075. [7](#)
- [46] Y. K. Wakabayashi, Y. Krockenberger, N. Tsujimoto, T. Boykin, S. Tsuneyuki, Y. Taniyasu, H. Yamamoto, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 535. [7](#)
- [47] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa, *Solid State Ion* **1999**, *122*, 1–15. [7](#)
- [48] I. Yamada, *Sci. Technol. Adv. Mater* **2017**, *18*, 541–548. [7](#)
- [49] X. Wang, Y. Chai, L. Zhou, H. Cao, C.-d. Cruz, J. Yang, J. Dai, Y. Yin, Z. Yuan, S. Zhang, R. Yu, M. Azuma, Y. Shimakawa, H. Zhang, S. Dong, Y. Sun, C. Jin, Y. Long, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 087601. [7](#)
- [50] S. Adjokatse, H.-H. Fang, M. A. Loi, *Mater. Today*. **2017**, *20*, 413–424. [7](#)
- [51] Y. Zhao, K. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 655–689. [7](#)
- [52] Y. Zhou, X. Guan, H. Zhou, K. Ramadoss, S. Adam, H. Liu, S. Lee, J. Shi, M. Tsuchiya, D. D. Fong, S. Ramanathan, *Nature* **2016**, *534*, 231–234. [7](#)
- [53] A. M. Glazer, *Acta. Crystallogr. B.* **2002**, *58*, 1075. [8](#)
- [54] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites*, Cambridge University Press, **2006**. [8](#), [9](#)
- [55] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* **1998**, *395*, 677–680. [9](#)
- [56] K. T. Butler, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12045–12051. [9](#)
- [57] W. Li, A. Stroppa, Z.-M. Wang, S. Gao, *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*, Wiley-VCH, **2020**. [10](#), [11](#)

- [58] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019–9038. [11](#)
- [59] C. C. Stoumpos, L. Frazer, D. J. Clark, Y. S. Kim, S. H. Rhim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, J. I. Jang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6804–6819. [11](#), [12](#)
- [60] B. Saparov, D. B. Mitzi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4558–4596. [11](#), [48](#)
- [61] N. R. E. Laboratory, *Bet Reseach-Cell Efficiencias*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, **2020**, En línea; accedido el 14 de abril del 2022. [12](#)
- [62] Z. Fan, K. Sun, J. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18809–18828. [12](#)
- [63] L. M. Fraas, L. D. Partain, *Solar cells and their applications, Vol. 217*, Wiley Hoboken, NJ, **2010**. [13](#), [15](#)
- [64] K. Emery, J. Delcueto, W. Zaiman in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.*, pp. 1725–1728. [13](#)
- [65] J. L. Gross, J. Yellen, *Handbook of Graph Theory, Vol. 1*, CRC Press, **2003**. [18](#)
- [66] N. Trinajstic, *Chemical Graph Theory, Vol. 2*, CRC Press, **1992**. [18](#)
- [67] A. Shrestha, A. Mahmood, *IEEE Access* **2019**, *7*, 53040–53065. [20](#)
- [68] F. Izaurieta, C. Saavedra, *Departamento de Física, Universidad de Concepción Chile* **2000**. [20](#)
- [69] M. Cilimkovic, *Institute of Technology Blanchardstown, Blanchardstown Road North Dublin* **2015**, *15*. [20](#)
- [70] D. J. Matich, *Universidad Tecnológica Nacional, México* **2001**, *41*, 12–16. [20](#)
- [71] I. J. Goodfellow, Y. Bengio, A. Courville, *Deep Learning*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, **2016**, <http://www.deeplearningbook.org>. [22](#), [26](#), [28](#), [29](#), [32](#), [35](#)
- [72] H. Eom, R. Figueiredo, H. Cai, Y. Zhang, G. Huang in *2015 3rd IEEE International Conference on Mobile Cloud Computing, Services, and Engineering*, pp. 51–60. [22](#)
- [73] J. Schmidhuber, *Neural Netw.* **2015**, *61*, 85–117. [23](#), [24](#)
- [74] A. Jain, J. Mao, K. Mohiuddin, *Computer* **1996**, *29*, 31–44. [23](#)
- [75] F. Rosenblatt, *Psychol Rev* **1958**, *65*, 386–408. [23](#)
- [76] Z. Ghahramani, *Unsupervised Learning*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 72–112. [24](#), [25](#)
- [77] L. Bottou, *Stochastic Learning*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 146–168. [24](#)
- [78] T. Aonishi, *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 4865–4871. [25](#)

-
- [79] Y. M. CHEUNG, *A competitive and cooperative learning approach to robust data clustering*, **2004**, Copyright: Copyright 2008 Elsevier B.V., All rights reserved.; Proceedings of the IASTED International Conference on Neural Networks and Computational Intelligence ; Conference date: 23-02-2004 Through 25-02-2004. [25](#)
- [80] N. Srivastava, G. Hinton, A. Krizhevsky, I. Sutskever, R. Salakhutdinov, *The journal of machine learning research* **2014**, *15*, 1929–1958. [28](#)
- [81] C. Garbin, X. Zhu, O. Marques, *Multimedia Tools and Applications* **2020**, *79*, 12777–12815. [28](#)
- [82] B. W. White, *Am J Psychol* **1963**, *76*, 705–707. [34](#)
- [83] J. A. Mejía Sánchez, *Sistema de detección de intrusos en redes de comunicaciones utilizando redes neuronales*, **2004**. [34](#)
- [84] M. Gardner, S. Dorling, *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 2627–2636. [34](#)
- [85] W. S. Noble, *Nat Biotechnol* **2006**, *24*, 565–1567. [35](#)
- [86] S. Mallat, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2016**, *374*, 20150203. [35](#)
- [87] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* **1996**, *77*, 3865–3868. [39](#)
- [88] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502. [39](#)
- [89] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 465901.
- [90] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. F. Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 154105. [39](#)
- [91] P. Juhás, J. N. Louwen, L. van Eijck, E. T. C. Vogt, S. J. L. Billinge, *J. Appl. Cryst.* **2018**, *51*, 1492–1497. [39](#)
- [92] P. Juhás, C. L. Farrow, X. Yang, K. R. Knox, S. J. L. Billinge, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 562–568.

- [93] L. Granlund, S. J. L. Billinge, P. M. Duxbury, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 392–409.
- [94] P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow, S. J. L. Billinge, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 560–566. [39](#)
- [95] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson, *APL Mater.* **2013**, *1*, 011002. [39](#)
- [96] M. de Jong, W. Chen, T. Angsten, A. Jain, R. Notestine, A. Gamst, M. Sluiter, C. Krishna Ande, S. van der Zwaag, J. J. Plata, C. Toher, S. Curtarolo, G. Ceder, K. A. Persson, M. Asta, *Sci. Data* **2015**, *2*.
- [97] M. de Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta, K. A. Persson, *Sci. Data* **2015**, *2*. [39](#)
- [98] C. Kim, T. D. Huan, S. Krishnan, R. Ramprasad, *Sci. Data* **2017**, *4*, 170057. [39](#)
- [99] G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. T.-W. Wang, D. P. McMee-kin, G. Volonakis, R. L. Milot, R. May, A. Palmstrom, D. J. Slotcavage, R. A. Belisle, J. B. Patel, E. S. Parrott, R. J. Sutton, W. Ma, F. Moghadam, B. Conings, A. Babayigit, H.-G. Boyen, S. Bent, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, M. D. McGehee, H. J. Snaith, *Sci.* **2016**, *354*, 861–865. [46](#)
- [100] M. A. Syzgantseva, O. A. Syzgantseva, *Theor. Chem. Acc.* **2019**, *138*. [48](#)
- [101] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J.-S. Lauret, D. Saponi, E. Deleporte, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10161–10177. [48](#)
- [102] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, D. Cahen, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15007. [48](#)
- [103] H. S. Jung, N.-G. Park, *Small* **2015**, *11*, 2–2. [48](#)
- [104] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photon.* **2014**, *8*, 506–514. [48](#)
- [105] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**. [48](#)
- [106] H. A. Bent, *The Second Law: An Introduction to Classical and Statistical Thermodynamics*, Oxford University Press, New York, USA, **1965**. [49](#)