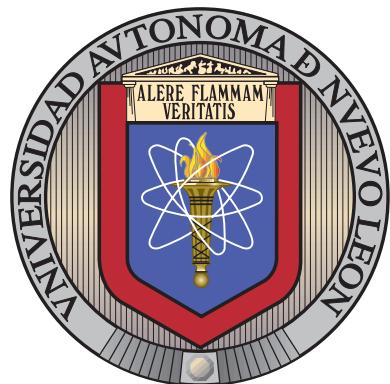


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



PROCESAMIENTO DE IMAGEN DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE
ELECTRONES

POR

EDSON EDGARDO SAMANIEGO PANTOJA

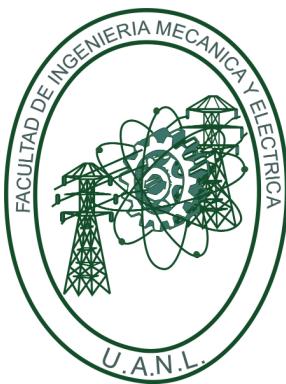
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA

AGOSTO 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



PROCESAMIENTO DE IMAGEN DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN
DE ELECTRONES

POR

EDSON EDGARDO SAMANIEGO PANTOJA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA

AGOSTO 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “**PROCESAMIENTO DE IMAGEN DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES**”, realizada por el alumno Edson Edgardo Samaniego Pantoja, con número de matrícula 2081741, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis

Dr. Virgilio Ángel González González
Co-Asesor

Dra. Satu Elisa Schaeffer
Co-Asesora

Dr. Marco Antonio Garza Navarro
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, agosto 2022

escribir aquí la dedicatoria

RESUMEN

Edson Edgardo Samaniego Pantoja. Candidato para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Título del estudio: PROCESAMIENTO DE IMAGEN DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES.

Número de páginas: 85.

OBJETIVOS Y MÉTODO DE ESTUDIO: El objetivo de este trabajo es el desarrollar un programa en Python que pueda analizar automáticamente muestras de difracción de electrones de plata y oro ubicando los puntos dispersados y sus distancias interplanares para determinar los índices de Miller comparándolo con tarjetas reportadas obtenidas del difractor de rayos X y el programa PTCLab para evaluar su precisión.

Firmas de los asesores:

RESULTADOS:

Dr. Virgilio Ángel González González

Asesor

Dra. Satu Elisa Schaeffer

Co-asesora

ABSTRACT

Edson Edgardo Samaniego Pantoja.

Candidate for obtaining the degree of Master in Engineering Sciences with Orientation in Nanotechnology.

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Title of the study: PROCESAMIENTO DE IMAGEN DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES.

Number of pages: 85.

OBJECTIVES AND METHODS:

Signatures of supervisors:

RESULTS:

Dr. Virgilio Ángel González González
Asesor

Dra. Satu Elisa Schaeffer
Co-asesora

ÍNDICE GENERAL

Resumen	V
Abstract	VII
1. Introducción	1
1.1. Estructura de la tesis	3
2. Marco teórico y Antecedentes	5
2.1. Marco teórico	5
2.1.1. Interacción del electrón con materia	6
2.1.2. Dispersiones	6
2.1.3. Interferencias	8
2.1.4. Difracción y ley de Bragg	8
2.1.5. Ley de Bragg	9
2.1.6. Espacio recíproco	10
2.1.7. Red recíproca	11

2.1.8. Factor de estructura	11
2.1.9. Índices de Miller	12
2.1.10. Patrones de difracción	12
2.1.11. Indexación	13
2.1.12. Características de las muestras	13
2.1.13. Transformada de Hough	15
2.1.14. Regresión polinomial	17
2.1.15. Gradiente	17
2.1.16. Herramientas computacionales	18
2.2. Antecedentes	21
2.2.1. Determinación del patrón de difracción	21
2.2.2. Eliminación ruido por gradiente	23
2.2.3. Hough para detección en difracciones	23
2.2.4. Extracción de intensidades	24
2.2.5. Extracción y análisis de datos	24
3. Hipótesis y objetivos	26
3.1. Hipótesis	26
3.2. Objetivos	26
3.2.1. Objetivos específicos	27

4. Metodología	28
4.1. Materiales y reactivos	28
4.2. Instrumentación y preparación de muestras	29
4.2.1. Obtención de nanopartículas	29
4.2.2. Instrumentación TEM	30
4.3. Código	30
4.3.1. Detección de centro del haz	31
4.3.2. Diagrama de caja y anomalías	36
4.3.3. Ruido por gradiente	41
4.3.4. Análisis de spots	47
4.3.5. Reconocimiento de caracteres y escala	49
4.4. Tarjetas de difracción reportadas	52
5. Resultados	53
5.1. Lectura de difracciones y tarjetas reportadas	53
5.2. Obtención del centro	57
5.3. Corrección de fondo	59
5.4. Escala	61
5.5. Distancias a cada punto	64
5.6. Comparación e indexación	66

6. Conclusiones	71
6.1. Contribuciones	72
6.2. Trabajo a futuro	73
 Bibliografía	 74
 A. Librerías utilizadas	 79
A.1. Pandas	79
A.2. Numpy	79
A.3. Scipy	80
A.4. OpenCv	80
 B. Otro apéndice complementario	 82
B.1. Detección de haz central	82
B.1.1. Circulo de Hough	83
B.2. Creación de gradiente.	84
B.2.1. Picos en la curva.	84
B.2.2. Dibujar gradiente.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Difracción de plata	2
2.1. Tipos de interferencias	8
2.2. Fenómeno ley de Bragg	10
2.3. Estructura fcc	13
2.4. Círculos de Hough	17
2.5. Imagen, kernel y píxel	19
2.6. Escala de grises.	20
2.7. Histograma de difractograma plata	21
2.8. Secuencia patrón de difracción	22
2.9. Obtención de histograma de intensidad en Digital Micrograph. . .	25
4.1. Binariza umbral 105.	31
4.2. Filtro de media.	32
4.3. Ruido gaussiano	33

4.4. Detección de bordes	34
4.5. Filtro dilatación aplicado	35
4.6. Detección de contornos	35
4.7. Circunferencia analizada	36
4.8. Variación de intensidades para binarizar y procesar.	38
4.9. Centros encontrados	38
4.10. Coordenadas de centros	39
4.11. Diagramas de caja	40
4.12. Gráficos de coordenadas x, y encontradas y eliminando picos.	40
4.13. Lectura de ruido de fondo de la difracción.	42
4.14. Ajuste polinomial	43
4.15. Picos anomalías en la curva de intensidad de fondo.	44
4.16. Picos inferiores de anomalías.	44
4.17. Eliminación del pico y como se complementa la curva.	45
4.18. Gradiente creado	45
4.19. Gradiente creado	46
4.20. Difracción sin ruido	46
4.21. Contornos detectados.	48
4.22. Detección de caracteres.	50

4.23. Bordes de escala.	51
4.24. Tarjeta leída en Python.	52
5.1. Difractogramas analizados en Python.	54
5.2. Muestras almacenadas para comparar y validar.	56
5.3. Difractogramas ingresados para análisis.	56
5.4. Proceso de filtrado anomalías.	58
5.5. Resta de gradiente a difractograma.	60
5.6. Contornos detectados.	61
5.7. Lectura de caracteres por Tesseract	62
5.8. Distancias de la escala en Píxeles.	63
5.9. Distancias a puntos difractados.	64
5.10. Plata (Ag).	69
5.11. Oro (Au).	70

ÍNDICE DE CUADROS

2.1. Información de la estructura de plata.	14
2.2. Información de la estructura de oro.	15
4.1. Lectura de los caracteres ubicados.	50
5.1. Datos extraídos del DRX.	54
5.2. Lista de picos de plata.	54
5.3. Lista de picos de oro.	54
5.4. Datos extraídos de PTCLab.	55
5.5. Lista de picos de plata.	55
5.6. Lista de picos de oro.	55
5.7. Tabla de comparacion y validación de muestras.	57
5.8. Tabla de coordenadas promediadas por muestras.	59
5.9. Tablas de cada punto encontrado en muestras.	65
5.9. Tablas de cada punto encontrado en muestras.	66

5.10. Tabla de resultados para muestra de plata.	67
5.11. Tabla de resultados para muestra de oro.	68

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En el campo de la nanotecnología y ciencia en materiales es muy común y necesario realizar trabajos con el microscopio electrónico de transmisión (*TEM* por sus siglas en inglés) y uno de sus modos es el de difracción el cual estudia la estructura cristalina de los sólidos haciéndolo uno de los métodos más importantes para la obtención de información cristalográfica acerca de los materiales [7].

La difracción de electrones consiste en un haz de electrones que atraviesa una muestra delgada del material a estudiar, los electrones tendrán interacción mediante fuerza eléctrica con los átomos de la muestra produciéndoles una dispersión, en la estructura periódica de un sólido cristalino tiene la función como una rejilla de difracción haciendo que los electrones sean dispersados de forma predecible [15]. Los haces difractados son enfocados y forman un patrón de difracción resultante que puede ser observado en una pantalla fluorescente o en forma digital como lo muestra la figura 1.1.

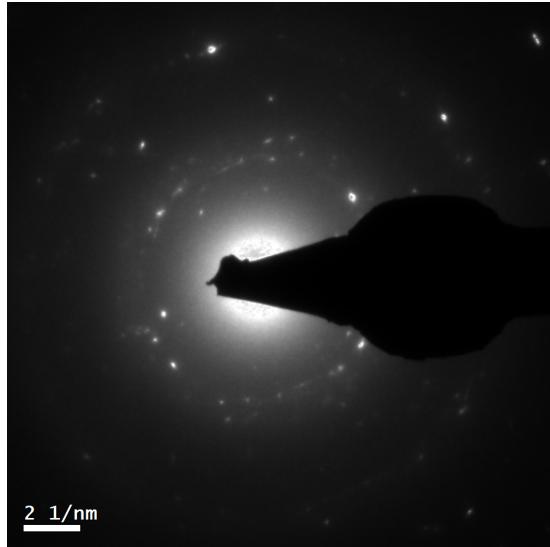


Figura 1.1: Muestra de difracción tomada por Ángel Virgilio en el CIIDIT [8].

Las imágenes de patrones de difracción son interpretadas de manera que se miden los haces difractados a el centro del haz obstruido por un paro de haz, obteniendo un radio que es necesario para determinar a que plano cristalográfico pertenece y así determinar cada plano para poder formar la red cristalina del material.

Para eso Python [17] resulta una herramienta de programación adecuada de manera que facilita el análisis de imágenes en las que se pueden obtener datos importantes, histogramas de intensidad, contornos, etc. Para eso es desarrollado un programa con cualidades como poder leer la imagen de difracción de electrones extraída del microscopio electrónico de transmisión y primeramente ubicar de manera automática el centro donde impacta el haz de electrones ya que este es cubierto por una punta que tiene como objetivo cubrir que la muestra sea irradiada en exceso y no sea posible visualizar los puntos difractados, lo cual dificulta en la actualidad ubicar el centro del haz para centrar los puntos y anillos difractados de manera manual.

Se facilita la manera en que se hacen las mediciones del centro del haz a cada punto difractado debido a que comúnmente al hacerlo manual existe un desfase del

centro lo cual a esa escala nanométrica provoca una diferencia de la medida esperada, el software analiza mediante análisis de histogramas, intensidades y búsqueda de contornos que tiene como objetivo el encontrar en instancias imperfectas de objetos, una clase de formas o figuras mediante un procedimiento, con esto resulta fácil detectar líneas, elipses y círculos.

1.1 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se conforma inicialmente por el primer capítulo el cual trata en términos generales de en donde se aplica la difracción de electrones, qué aporta de conocimiento en nanotecnología, funcionamiento e interpretación de las imágenes, así como por parte del software Python, lo que se realizó a grandes rasgos.

En el capítulo dos el marco teórico y antecedentes, trata primeramente de la explicación del fenómeno, la ley que lo fundamenta y todo concepto teórico, así como el tipo de microscopio utilizado y las nanopartículas que se emplean para las difracciones tomadas. Por parte del programa se explican las funciones más importantes en detección y métodos que se utilizaron para solucionar criterios de la imagen. Aunado al capítulo se hablan de los antecedentes ya reportados o mencionados que son desarrollados en programas similares y se enfoca en el procesamiento que se utiliza más adelante.

El tercer capítulo habla del planteamiento de la hipótesis y objetivos del programa diseñado.

El capítulo cuatro contiene la secuencia de como se realizó el estudio y análisis computacional de este trabajo, que abarca desde la obtención de las muestras hasta la explicación del código y sus funciones aplicadas.

Los resultados son mencionados en el capítulo cinco donde se reporta lo obtenido en base al código y la comparativa entre los datos de la información ya reportada por muestras de un difractómetro de rayos X.

Y para finalizar el capítulo seis se conforma de, las conclusiones a las que se llegó, si el código resulta como herramienta para analizar estas muestras y cuáles son las contribuciones que se aportan.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

En este capítulo se habla de los conceptos teóricos y formulaciones matemáticas que fundamentan las metodologías y experimentos computacionales realizados en este trabajo.

2.1 MARCO TEÓRICO

El tema de difracción se fundamenta principalmente en la teoría de la mecánica cuántica respecto a los electrones que pueden considerarse como partículas u ondas. Los electrones se usan en TEM por su longitud de onda que es más corta que la luz visible, debido a esto se alcanza mayor magnificación con este microscopio. La longitud de onda esta dada por la ecuación de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.1)$$

donde h refiere a la constante de Plank y para p el momento del electrón, dichos electrones que son emitidos en el TEM se aceleran variando el voltaje y se enfocan mediante lentes a el objetivo (muestra). La muestra en la que son enfocados los elec-

trones suele tener espesores entre cien y trescientos nanómetros para posteriormente ser magnificado por una lente electromagnética. La aceleración del electrón depende del voltaje aplicado que por lo regular son entre $100000eV$ y $400000eV$ [7].

2.1.1 INTERACCIÓN DEL ELECTRÓN CON MATERIA

Cuando el haz acelerado de electrones es transmitido a través de la muestra, se generan interacciones tales como ionización, emisión secundaria y excitación con pérdida de energía [7], pero una interacción importante para este fenómeno que ocurre en el TEM es la fuerza eléctrica o interacciones electrostáticas por la ley de Coulomb, debido a que un electrón tiene carga negativa al pasar por la muestra estos sufren interacción por la carga positiva del núcleo del átomo por el cual pase cercano y también efecto por la nube de electrones que rodean al átomo. Las interacciones que se dan entre electrón muestra producen una gama de señales secundarias y muchas de estas se utilizan para analizar información química y otros detalles de la muestra [30].

2.1.2 DISPERSIONES

Después de que hay una interacción entre el electrón y la muestra ocurre una dispersión que refiere a electrones que se encuentran dispersos a través de ángulos medibles y los que no sufren desviación angular son llamados haz directo. Estas dispersiones se dividen en elásticos e inelásticos y a su vez coherentes e incoherentes refiriéndose a la naturaleza ondulatoria.

Este fenómeno de dispersión de electrones se agrupa en diferentes formas como ya se menciono anteriormente, el inelástico y elástico los cuales respectivamente

describen la dispersión que resulta en ninguna perdida de energía o en perdida de energía medible. Aunado a esto se clasifican en coherentes e incoherentes que como se mencionó refiere a la naturaleza del electrón que mejor explicado estas distinciones están relacionadas ya que los electrones dispersos elásticamente suelen ser coherentes y los electrones inelásticos suelen ser incoherentes, suponiendo que las ondas de electrones incidentes son coherentes (están en fase) y tienen una longitud de onda fija, por lo tanto los incoherentemente dispersos no tienen relación de fase después de interactuar con la muestra.

La naturaleza de la dispersión resulta en distintas distribuciones angulares ya que estos pueden ser dispersos hacia adelante o retrodispersados (dependiendo el ángulo) y ambos son estudiados para distintos análisis.

- La dispersión elástica se suele producir a niveles bajos entre 1° y 10° ,
- Desviaciones mayores a 10° la dispersión elástica se vuelve más incoherente,
- La dispersión inelástica es casi siempre incoherente menor a 1° .

A medida que la muestra se vuelve más gruesa, menos electrones son dispersos hacia adelante y más se dispersan hacia atrás. La noción de que los electrones se pueden dispersar a través de diferentes ángulos está relacionada con el hecho de que un electrón también se puede dispersar más de una vez. Generalmente, cuantos más eventos de dispersión, mayor es el ángulo de dispersión aunque a veces un segundo evento de dispersión puede redirigir el electrón hacia el haz directo, por lo que parece que no ha sufrido dispersión [7].

2.1.3 INTERFERENCIAS

Las interferencias son una regla de la teoría de ondas en que estas se refuerzan entre si todo dependiendo si están en fase y en caso contrario se cancelan al estar desfasadas.

La interferencia constructiva: Aplica cuando dos ondas que tienen una frecuencia similar se superponen ocasionando un efecto en el que se suman las crestas y hacen una onda de mayor amplitud tal como se puede ver en la figura 2.1a.

Interferencia destructiva: Caso contrario a las ondas en fase aquí al no estar en fase estas ondas se restan al pico de la otra onda y se anulan véase figura 2.1b.

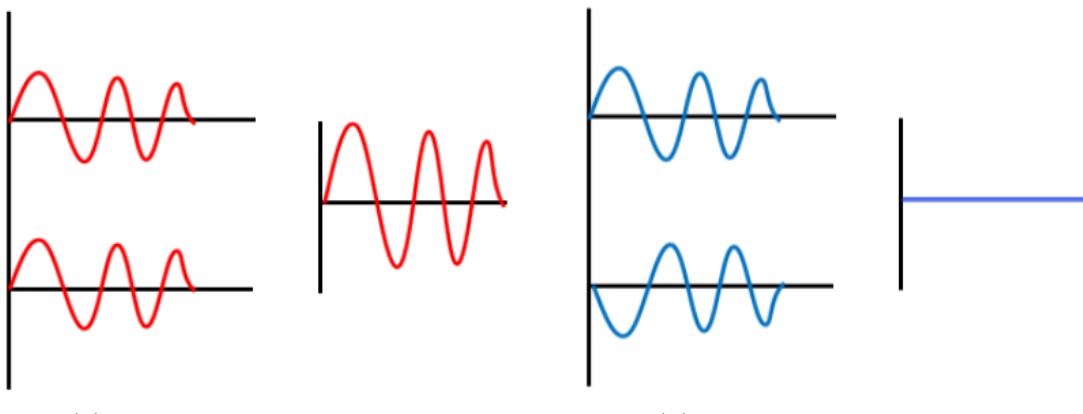


Figura 2.1: Tipos de interferencias de la teoría de ondas.

2.1.4 DIFRACCIÓN Y LEY DE BRAGG

Para entender este fenómeno, hay una ley que lo describe y explica, la ley de Bragg pero antes se debe hablar de la difracción la cual es importante entender ya que es necesaria que se cumpla para que se dé esta ley.

La difracción se atribuye cuando una onda encuentra un obstáculo como una

rendija y se define como la desviación de ondas en las esquinas de el obstáculo a lo que esta rendija se convierte en una fuente secundaria de la onda de propagación [35].

De igual manera la difracción se convierte en una dispersión elástica, que se trata con la teoría de ondas y ocurre cuando el obstáculo esta separado por una distancia del mismo orden de magnitud que la longitud de onda del haz incidente [7].

2.1.5 LEY DE BRAGG

La ley de Bragg es una consecuencia de la interferencia entre las ondas que se reflejan desde diferentes planos de cristal. La condición de interferencia constructiva está dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.2)$$

donde λ refiere a la longitud de onda del electrón que impacta a la muestra en un análisis de difracción, d representa la distancia entre planos, θ es el ángulo que forma la onda difractada y por último n es un número entero múltiplo de la longitud de onda figura 2.2 y establece que la sumatoria de la diferencia del recorrido de ambas ondas debe ser un número entero n múltiplo de la longitud de onda.

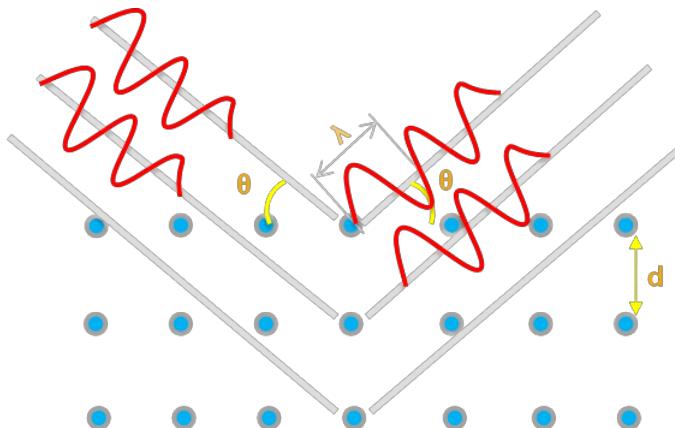


Figura 2.2: Ley de Bragg descrito geométricamente en espacio real.

Esta ley se observa tanto en rayos X u ondas de materia así como los neutrones y electrones utilizados para la difracción cuya longitud de onda es comparado a el espaciamiento atómico o menor a él. El patrón en el espacio recíproco da información de las separaciones de los planos cristalográficos (distancia d) que apartir de esta se deduce la estructura cristalina, utilizado en gran importancia para examinar defectos individuales [21]. Por último en esta ley los electrones chocan con los planos cristalinos. Algunos de ellos se difractan y el resto se transmite a través del espécimen, que no participa en la formación del patrón de difracción [30].

2.1.6 ESPACIO RECÍPROCO

El espacio real proporciona una base geométrica para entender tanto la geometría de los patrones de difracción en rayos X así como en electrones pero en el espacio recíproco es un espacio conceptual tridimensional que contiene el patrón de dispersión 3D completo de una muestra dada. Es la transformada de Fourier 3D de la distribución de densidad de electrones en el espacio real de la muestra y proporciona una forma de visualizar los resultados de la transformada de Fourier de una

función espacial [6]. Y nos da una representación pictórica de la difracción que nos ayuda a visualizar cómo variarán los patrones de difracción a medida que varíen la orientación y las características físicas de la muestra. Se utiliza la red recíproca para dar una imagen física de lo que sucede cuando un cristal difracta.

2.1.7 RED RECÍPROCA

En la red recíproca los planos atómicos están representados por un solo punto (en inglés llamado *spot*) a una distancia $1/D_{hkl}$ desde el centro origen. En esta red la distancia de centro a un punto se denomina vector de traslación o vector $g(hkl)$, el vector es perpendicular al plano de la red cristalina.

2.1.8 FACTOR DE ESTRUCTURA

Existen factores del evento de dispersión que están controladas por factores como energía del electrón incidente y el peso del átomo de dispersión y cuando se considera una muestra o espécimen en lugar de un átomo aplican factores como el espesor de la misma, densidad, cristalinidad y el ángulo en que se posiciona la muestra contra el haz incidente se vuelve importante [7].

El factor de estructura se puede definir como una función matemática que indica la amplitud y la fase del haz de electrones difractado de los planos cristalográficos. En el factor de estructura, se considera que la ubicación de los átomos en el plano de reflexión y las especificaciones atómicas describen el proceso de difracción. Además, el factor de estructura es la suma de las amplitudes dispersas de un solo átomo y la suma de las diferencias de fase [30].

2.1.9 ÍNDICES DE MILLER

Los índices de Miller en cristalográfica son tres números agrupados que se utilizan para identificar un sistema de planos cristalográficos y dichos índices se nombran con las letras h, k, l , estos son números enteros tanto positivos como negativos y al ser negativos se representan con una barra sobre él ($\bar{1}$) [10].

Los índices se pueden utilizar para expresar la simetría de los cristales, esto se aplica a los cristales en los siete sistemas. Las direcciones positiva y negativa de los ejes de cristal se puede expresar mediante los símbolos de dirección como (100), ($\bar{1}00$), (010), (0 $\bar{1}$ 0), (001), (00 $\bar{1}$) [6].

2.1.10 PATRONES DE DIFRACCIÓN

Los patrones que genera un TEM da información cristalográfica del material estudiado que puede ser tipo monocrystalino, policristalino y amorfo, los cuales arrojan un tipo de patrón de difracción cada uno, a su vez el patrón va a depender de diferentes condiciones de la muestra como el grosor, estructura del cristal, etc.

- Patrón de anillo: Estos patrones son visualizados por granos ultrafinos de materiales policristalinos. Básicamente, las fases en varios materiales policristalinos se determinan mediante la interpretación de sus patrones de anillo, se debe utilizar una muestra de referencia para la identificación de fases, así como para especificar el espaciado interplanar y los índices de Miller de los planos cristalinos.
- Patrones de puntos (**spots**): Hay dos parámetros básicos en los patrones de difracción puntual que se utilizan para interpretar e indexar este tipo de patro-

nes. Estos parámetros incluyen R que es la distancia entre los haces difractado y transmitido (punto central) en la pantalla del patrón de difracción. Además, esta distancia se puede considerar como un vector normal al plano de reflexión. Y los ángulos como θ entre dos vectores dibujados desde el centro a dos puntos adyacentes.

2.1.11 INDEXACIÓN

Para **indexar** patrones de puntos, deben determinarse los índices de los puntos y el eje de zona de los materiales monocrystalinos. En el método experimental, medimos las distancias de diferentes puntos desde el punto central, así como los ángulos en la micrografía de los patrones y los comparamos con los patrones del Estándar Internacional [30].

2.1.12 CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS

Las muestras tratadas en este trabajo se fundamentan brevemente en este apartado, algunas características e información cristalográfica son mencionadas. Ambas muestras tienen en común que las dos comparten el mismo tipo de estructura cristalina cúbica centrada en las caras como lo muestra la figura 2.3.

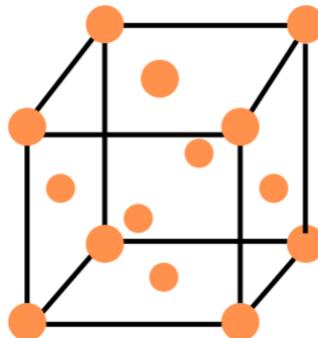


Figura 2.3: Estructura cúbica centrada en las caras.

Esta descripción también se aplica a todos los compuestos en los que algunos de los átomos se encuentran en las esquinas y los centros de las caras de la celda unitaria [6].

2.1.12.1 PLATA (Ag)

La plata como material puro es un elemento químico y su símbolo es *Ag* con un número atómico 47, con características de ser un metal noble, dúctil y maleable. Es un material que es característico por tener la más alta conductividad eléctrica y térmica [19], entre otras características de la estructura pueden ser vistas en la tabla 2.1.

Cuadro 2.1: Información de la estructura de plata.

Características de plata	
masa atómica	107.8683 u
estructura cristalina	cúbica centrada en las caras (fcc)
grupo espacial	cúbico Fm-3m 225
a(Å)	4.086
b(Å)	4.086
c(Å)	4.086
alpha(°)	90.0
beta(°)	90.0
gamma	90.0

2.1.12.2 ORO (Au)

Por su parte el oro que se coloca con su simbología *Au* y contiene un número atómico 79 con características elementales mostradas en la tabla 2.2, aparte este elemento tiene característica de ser resistente a la corrosión, alta maleabilidad, resistencia y su buena conductividad eléctrica lo hace un elemento muy utilizado en

Cuadro 2.2: Información de la estructura de oro.

Características de oro	
masa atómica	196.9665 u
estructura cristalina	cúbica centrada en las caras (fcc)
grupo espacial	cúbico Fm-3m 225
a(Å)	4.079
b(Å)	4.079
c(Å)	4.079
alpha(°)	90.0
beta(°)	90.0
gamma	90.0

dispositivos electrónicos en el ámbito industrial [34]. En cuanto a características elementales acerca de su estructura pueden ser vistas en la tabla 2.2.

2.1.13 TRANSFORMADA DE HOUGH

El método creado y patentado por Paul Hough se conoce en la comunidad de procesamiento de imágenes y visión computacional como **transformada de Hough** utilizada para localizar formas apartir de distribuciones de puntos abstractos en una imagen tal como lineas, círculos o elipses [22]. Las ventajas del método son robustez al ruido, robustez a las distorsiones de forma y a las partes faltantes de un objeto, su principal desventaja es el hecho de que los requisitos computacionales y de almacenamiento del algoritmo aumentan como potencia de la dimensionalidad de la curva [1].

El método como análisis de formas utiliza ecuaciones que relaciona los puntos en el espacio de entidades con los posibles valores de parámetro de la forma buscada, para cada punto de característica de borde se hace el cálculo y los resultados son votos que se acumulan para todas las combinaciones de parámetros que satisfacen la

ecuación. Los votos se recogen en una matriz de contadores que se denomina matriz acumuladora.

Esta matriz acumuladora abarca todos los valores de parámetros factibles y los resultados de mayor incidencia o como final de proceso de votación o acumulación, los elementos de la matriz que contienen un gran número de votos indican una fuerte evidencia de la presencia de la forma con los parámetros correspondientes.

Para un círculo que está parametrizado por coordenadas centrales (a, b) y su radio r son los datos que se relacionan con los bordes de la forma abstracta (x, y) que formaran el círculo a través de la ecuación:

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2, \quad (2.3)$$

ésta indica que cualquier punto del borde dado (x_i, y_i) podría ser un punto en cualquier círculo cuyos parámetros se encuentran en la superficie de un cono circular derecho en el espacio de parámetros (a, b, r) ver figura 2.4, si los conos correspondientes a muchos puntos de borde se cruzan en un solo punto, entonces todos los puntos de la imagen se encuentran en el círculo definido por esos tres parámetros [25].

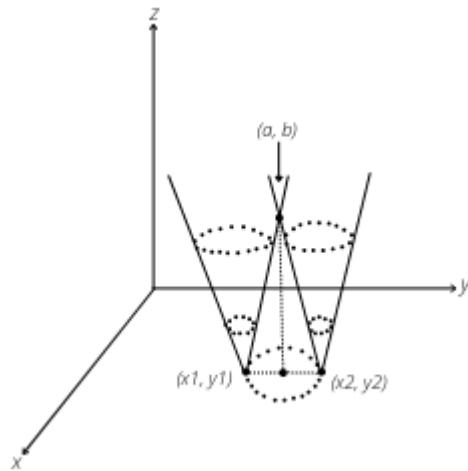


Figura 2.4: Método en que Hough estima centro y circunferencia [25].

2.1.14 REGRESIÓN POLINOMIAL

La **regresión polinomial** para la estadística es un modelo en el que la relación entre la variable independiente X y la variable dependiente Y se modela con un polinomio de n grado en X . Estos valores de regresión se ajusta a una relación lineal entre la media de los valores y X .

El objetivo principal de el análisis es modelar el valor que se espera de una variable dependiente en términos del valor de una independiente. Este ajuste es una herramienta que utilizamos cuando buscamos determinar o modelar la relación entre dos conjuntos de datos y se da una curva con el mejor rango ajustado [5].

2.1.15 GRADIENTE

Gradiente definido como la razón entre la variación del valor de una magnitud en dos puntos próximos y la distancia que los separa [23], es la operación que se trata en este tema aplicado a la difracción en como la intensidad del haz de electrones se

degrada con respecto a la distancia de la imagen.

En procesamiento de imagen se define como un cambio direccional en la intensidad o el color de la imagen, también se le conoce como progresión de color y matemáticamente cada punto de la imagen es un vector 2D con las componentes dadas por las derivadas en las direcciones horizontal y vertical. En cada punto de la imagen, el vector de gradiente apunta en la dirección de mayor intensidad posible aumenta, y la longitud del vector de gradiente corresponde a la tasa de cambio en esa dirección [13].

2.1.16 HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES

Esta sección de herramientas computacionales se enfoca en describir los conceptos y palabras frecuentemente utilizadas en la explicación del procesamiento de la imagen así como operaciones (filtros) que son utilizados. Dichas herramientas son aplicadas por el lenguaje de programación **Python** el cual se desarrolla bajo una licencia de código abierto y con características de ser multiplataforma, puede ser orientado a objetos, programación imperativa, y cuenta con gran variedad de librerías para el desarrollo de múltiples funciones [17].

2.1.16.1 PÍXEL

Una palabra que es importante definir porque se utiliza a lo largo del trabajo es el **píxel** que se puede definir a grandes rasgos como el elemento atómico fundamental de la creación de imágenes o bien se puede interpretar al píxel como una proyección del espectro de color simplificado en sus tres componentes rojo, verde y azul que pueden combinarse para múltiples tonalidades, para visualizarlo a nivel de

una imagen se puede observar en la figura 2.5 la parte que abarca un píxel [20].

2.1.16.2 KERNEL

Otro término es el **kernel** que también se le conoce como mascara o matriz de convolución y como este nombre lo dice es una matriz establecida de dimensiones que se indique el cual representa un espacio de características de intensidades de la imagen en general y al cual se le pueden aplicar procesamientos individuales [18].

Una representación del kernel puede ser visualizada en la figura 2.5.

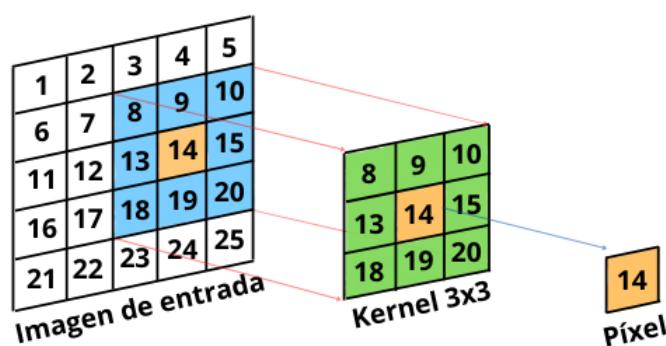


Figura 2.5: Imagen, kernel y píxel.

2.1.16.3 FILTRO

Un **filtro** en procesamiento de imágenes son operaciones donde el píxel calculado depende tanto del original como de un conjunto de vecinos conocidos como vecindad en relación con el. Las operaciones que se aplican por filtro lo que permiten es encontrar el valor de un nuevo píxel ya sea promediando, dividiendo entre vecindades y diferentes operaciones sin que exista cambio en la geometría de dicha imagen [22].

2.1.16.4 ESCALA DE GRISES

El concepto de **escala de grises** refiere a una gama de tonos grisáceos que van desde el blanco al negro y son comúnmente utilizadas en el procesamiento de imágenes debido a que datos más pequeños permite realizar operaciones más complejas en tiempos más cortos, siendo esto que la escala de grises es fácil de analizar contrario a una imagen de combinación de tres componentes, rojo, verde y azul (por su abreviación en inglés **rgb**) [32].



Figura 2.6: Escala de grises.

2.1.16.5 OPERACIÓN MORFOLÓGICA

Las **operaciones morfológicas** son una serie de filtros que influyen sobre estructuras de la imagen mediante la definición de un elemento estructural. Fueron diseñados con el fin de ser utilizados en imágenes binarias pero más tarde se expandieron a escala de grises.

2.1.16.6 HISTOGRAMA

Un histograma en procesamiento de imágenes describe la frecuencia de los valores de intensidad de los píxeles en una imagen analizada (ver figura 2.7), mediante estos se pueden detectar efectos de las operaciones de píxel ya que el histograma se considera como medida estadística de la imagen. en el se pueden resaltar características para analizar en un procesamiento posterior [22].

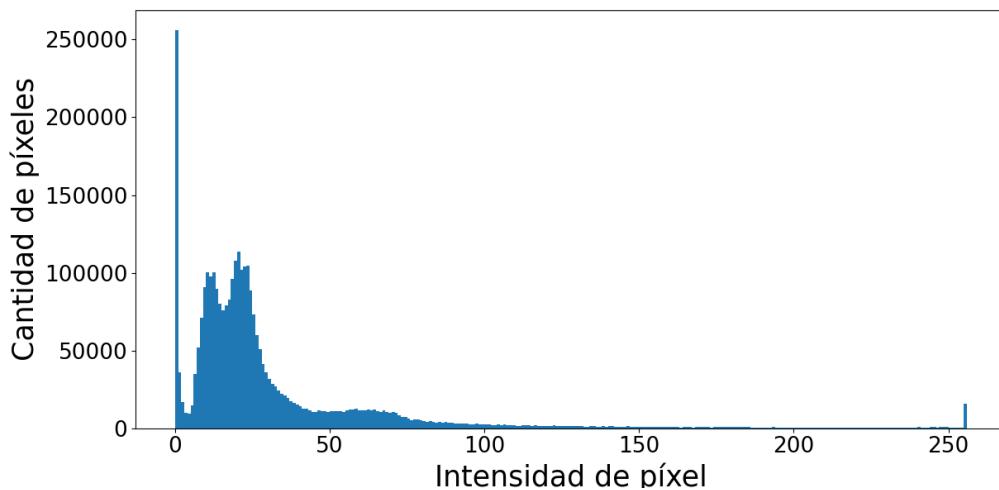


Figura 2.7: Ejemplo de histograma de difracción de plata.

2.2 ANTECEDENTES

Programas para el análisis de los patrones de difracción ya existen y se siguen reportando, donde utilizan distintas maneras de abordar el tema el cual es encontrar como indexar cada punto o anillo encontrado solo que sigue siendo de manera no automática ya que se siguen ingresando muchos datos manualmente o dando modelos ya reportados para describir el patrón del material a revisar.

2.2.1 DETERMINACIÓN DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN

Tal es el caso reportado por Shenck y Philippsen [36] donde se crea una plataforma con módulos independientes implementados en Python donde la mejora es en velocidad de procesamiento ya que los algoritmos de imágenes de bajo nivel se implementan en C++. Al programa se accede desde una interfaz gráfica de usuario (GUI por sus siglas en inglés), para primeramente de forma manual definir una forma

poligonal de contorno del paro de haz utilizado para no irradiar la muestra, la forma se describe seleccionando uno de los patrones que se tiene de plantilla, posteriormente se hace la búsqueda de la red para cada patrón de difracción en función de picos dados por las intensidades de cada punto de la red (ver figura 2.8). En cuanto a mejorar la velocidad del análisis de datos los autores emplean para los algoritmos que consumen más tiempo (revisión de todo el patrón y ajuste) la paralelización obteniendo un mejor rendimiento [36].

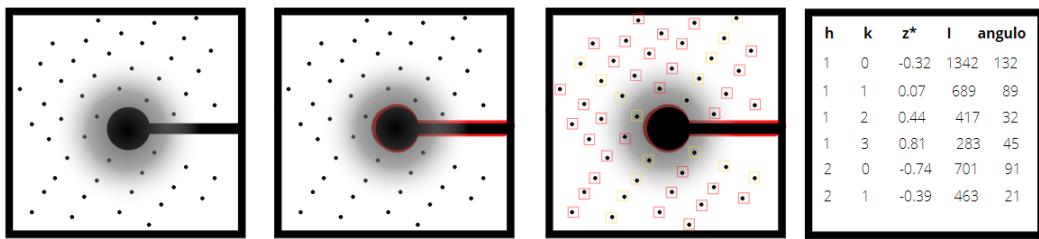


Figura 2.8: Secuencia de obtención de patrón de difracción.

Por otro lado un complemento del programa **ImageJ** llamado **EXTRAX** se desarrolla como un código de dominio público basado en **Java** para procesar y analizar estas imágenes y medición de intensidades de patrones de difracción con una ubicación de pico semiautomática basada en una red bidimensional proporcionada por el usuario lo cual favorece la facilidad del análisis pero a su vez sigue siendo retroalimentada por el usuario. Para la interfaz presentada se le necesitan acceder datos para su funcionamiento tales como el área de selección de cada punto de difracción, la resta del fondo en caso de mucho ruido en la imagen, la conversión manual de la distancia entre píxeles a ángstroms (\AA). La ubicación de los puntos difractados para redes periódicas se hace seleccionando con el cursor dando clic sobre tres puntos no alineados, y en base a ellos en cada sección de la red se analiza y ajusta la posición de estos puntos seleccionados para que coincidan con el máximo ponderado calculado a partir de píxeles dentro del área de selección y teniendo en cuenta el paso. Sobre la base de estas tres reflexiones indexadas, se genera una red bidimensional para to-

da la imagen con una indexación automática de puntos, obteniendo resultados que permite la indexación semiautomática de los patrones de difracción de electrones así reporta Dorcet [28].

2.2.2 ELIMINACIÓN RUIDO POR GRADIENTE

Para este trabajo analizan difracciones de electrones retro dispersados, dichas difracciones comprueban que se pueden descomponer en un patrón de difracción y un fondo suave representado como un gradiente, es muy común el método de corrección de fondo para los patrones de electrones retro dispersados de manera que resuelve la relación de señal-ruido haciendo la división y resta entre estos dos. Es propuesto y desarrollado un algoritmo de ajuste polinomial para obtener patrones de difracción más limpios para aplicaciones en materiales con problemas de recubrimiento [24]. La calidad de los patrones tiene una influencia significativa en el rendimiento del procesamiento de indexación.

2.2.3 HOUGH PARA DETECCIÓN EN DIFRACCIONES

Se realiza la localización de los centros del anillo vía una transformada de Hough, que puede ser intensiva en memoria computacional en modo completamente automático [3]. El mismo autor presenta una herramienta para el análisis de patrones de difracción puntual empleando un promedio circular centrado en uno de los puntos de difracción. Este es un enfoque muy rápido y elegante, que reduce a uno el número de puntos localizados por el usuario. Por otro lado, es muy sensible a la localización del punto central [12].

2.2.4 EXTRACCIÓN DE INTENSIDADES

Otro trabajo interesante trabaja con patrones de difracción a diferentes tiempos de exposición, el cual extrae valores de intensidades del haz convirtiéndolo primero a escala de grises de 0 a 256 niveles, de este modo realiza un análisis a cada difracción con diferente tiempo de exposición del cual utilizando filtros gaussianos puede determinar entre el haz directo y el ruido que este ocasiona al irradiar los electrones [33]. Beneficia este tipo de tratamiento de imagen para la ubicación del centro del haz ya que al conocer el ruido irradiado por los electrones facilita su eliminación y mejora la precisión en encontrar el centro original del patrón.

2.2.5 EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE DATOS

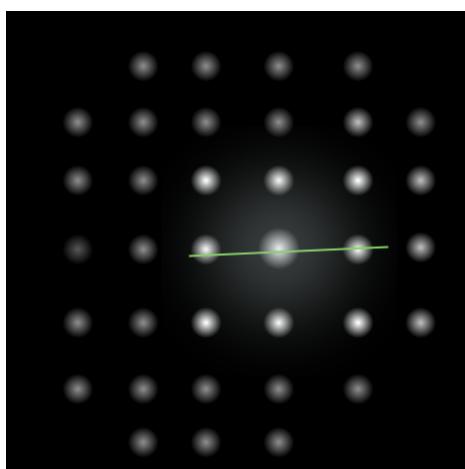
El programa Digital Micrograph utilizado comúnmente en el centro de innovación, investigación y desarrollo en ingeniería y tecnología (CIIDIT) [8], es caracterizado por registrar y analizar los datos de los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) en la mayoría de los laboratorios.

El análisis sencillo de este programa semiautomático para la ubicación del centro primeramente se hace aproximando el cursor y dando clic para dibujar un cuadrado alrededor del área central supuesta y luego el programa intenta encontrar las coordenadas del punto calculando el centro de intensidad de difracción (x_0, y_0), apartir de esa posición se presiona ahora un botón de refinado de centro el cual aplica filtros gaussianos que eliminan cierto ruido en la imagen y aplica un ajuste a la posición central mejorando la ubicación. Para el caso del patrón se debe considerar la longitud de la cámara TEM debido a que la calibración juega un papel importante así que debe calibrarse cuidadosamente mediante un pico de difracción conocido en

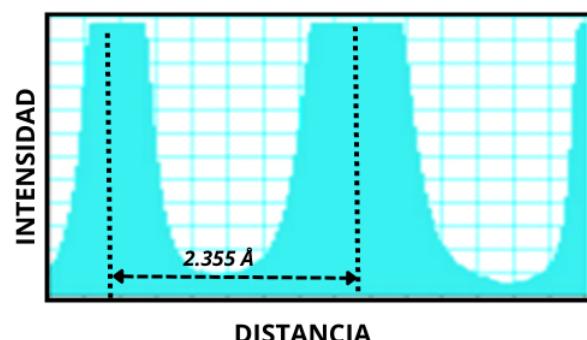
la muestra [27].

Para un análisis preciso de patrón de difracción se debe de determinar con precisión la ubicación que corresponde al origen del espacio reciproco del patrón y de misma manera los puntos difractados individuales o en su caso los anillos de difracción. Por su parte el programa cuenta con diversos paquetes para distintos análisis de patrones, como lo es el de anillos que se basa en la transformada de Hough circular [9], pero cuando se trata de monocrystalles que muestran puntos individuales no está completamente automatizado como lo menciona el programa, requiere una intervención manual o un patrón simétrico que sirve de plantilla para mejorar el procesamiento [26].

Un histograma de intensidad es extraído de manera que se traza una linea dando clic en cada punto deseado (figura 2.9a) y con el propósito que atraviese puntos y centro de electrones obteniendo así un mapeo de picos de intensidad tal como se ve en la figura 2.9b, en el histograma se puede señalar dando clic en el punto que se identifique visualmente como centro y repitiendo así en otro punto deseado y el programa marcará la distancia dada en ángstroms que sería la distancia entre cada punto o de centro a el punto según se señale [26].



(a) Patrón de difracción digital.



(b) Histograma de intensidad de linea trazada.

Figura 2.9: Obtención de histograma de intensidad en Digital Micrograph.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Este capítulo trata el planteamiento de la hipótesis en base a los temas anteriormente fundamentados y de igual manera los objetivos a cumplir para el desarrollo de este trabajo.

3.1 HIPÓTESIS

Utilizando el software Python, es posible desarrollar un código de procesamiento de imágenes para analizar los difractogramas de electrones obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión, desarrollando código para la identificación de las señales (puntos "spots") y el cálculo de las distancias interplanares de forma rápida, exacta y precisa.

3.2 OBJETIVOS

Desarrollar un programa computacional capaz de leer y analizar las imágenes de difracción de electrones de plata y oro obtenidas mediante microscopía electrónica.

ca de transmisión, automáticamente utilizando herramientas de procesamiento de imágenes y análisis estadístico, para realizar el proceso con mayor rapidez, exactitud y precisión, en el cálculo de las distancias interplanares de señales.

3.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conocer las condiciones experimentales en que se obtienen los difractogramas de electrones en el TEM y colectar difractogramas de electrones de muestras conocidas.
- Determinar el histograma de intensidades para validar que el código lo acepte para analizar y así estadísticamente encontrar el centro del haz de electrones (obstruido) en base a las variaciones de intensidad, así como también eliminar el ruido de fondo de las imágenes.
- Detectar y procesar los puntos calculando su posición en las imágenes.
- Leer e interpretar la escala en las imágenes automáticamente y calcular las distancias reales que representan los puntos.
- Análisis comparativo del error en relación a las tarjetas reportadas del difractor de rayos X.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología utilizada tanto en el proceso y obtención de las nanopartículas y preparación del microscopio para analizar dichas muestras así como también el proceso del código desarrollado para el estudio del difractograma obtenido y su posterior comparación con tarjetas ya reportadas por el difractor de rayos X, las librerías utilizadas en el desarrollo del código pueden ser consultadas en el apéndice A y por su parte el código completo de Python se puede consultar en el repositorio de Samaniego [14].

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Los materiales y reactivos que se utilizaron en el proceso de la síntesis de las nanopartículas son los siguientes: Poli-(tereftalato de butilen glicol) (*PBT*), tetrahidrofurano (*THF*), cloroformo ($CHCl_3$), nitrato de plata ($AgNO_3$) y ácido cloroáurico ($HAuCl_4$). Todos los materiales fueron obtenidos en grado reactivo de Sigma Aldrich [4].

4.2 INSTRUMENTACIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En este apartado se trata las condiciones en las que se obtuvieron las nanopartículas utilizadas para el análisis en el TEM, de igual forma cómo el mismo microscopio fue preparado para su uso y extracción de difractogramas.

4.2.1 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Esta sección es importante ya que se menciona la obtención de las nanopartículas de cada muestra que se está utilizando para obtener el patrón de difracción.

4.2.1.1 PLATA

Para obtener las nanopartículas de plata fue necesario colocar a temperatura ambiente 100 mg de *PBT* (tereftalato de polibutileno) se disolvieron en 10 mL de *THF* (tetrahidrofurano), a la par en otro vaso precipitado es disuelto 10 % de nitrato de plata ($AgNO_3$) en 10 mL de agua desionizada.

Estas disoluciones fueron mezcladas en un vaso precipitado en agitación constante y temperatura controlada en 24 horas. Las muestras después de las 24 horas se les evaporó el disolvente *THF* (se forma una fase) y $CHCl_3$ (dos fases por lo que la reacción ocurre en la interfase) por calentamiento a 60°C, para posteriormente lavarse en agua y secarse en un liofilizador, de esta manera se obtuvieron polvos de colores entre amarillo a verde que estos son los utilizados para la caracterización.

4.2.1.2 ORO

El caso de la obtención del oro se utilizó el mismo proceso que las nanopartículas de plata, utilizando como agente reductor el *PBT* (100 mg) disueltos en 10 mL de solvente que para este caso únicamente se utilizó el cloroformo (*CHCl₃*) y en otro vaso precipitado una cantidad de 10 % del precursor empleado *HAuCl₄* (ácido cloroáurico) en 10 mL de agua desionizada, dichas disoluciones posteriormente se mezclaron y agitaron constantemente a temperatura controlada durante 24 horas. De las dos fases formadas debido al *CHCl₃* se tomó la suspensión de la fase superior y prosiguió el secado y finalmente la obtención de los polvos [29].

4.2.2 INSTRUMENTACIÓN TEM

Se utilizó un microscopio de electrónico de transmisión FEI TITAN 80-300. Las muestras sintetizadas se molían en mortero de ágata y se esparcían suspendidas en alcohol etílico o en acetona, sobre el portamuestras, que era una rejilla de cobre – grafito, las muestras en el portamuestras se secaban a temperatura ambiente quedando listas para su observación.

4.3 CÓDIGO

Esta sección menciona paso a paso como se fue analizando la muestra y que funciones son las utilizadas para optimizar el proceso de imagen y obtención de datos manejados con herramientas como Pandas, Numpy, Scipy y OpenCv que pueden ser vistos estos temas mejor explicados en la sección del apéndice A. El programa es desarrollado en el software Python versión 3.9 en un ordenador con Windows 11 y

procesador tipo Intel(R) Core(TM) i5-8250U CPU @ 1.60GHz 1.80 GHz y 8GB de RAM a 64 bits.

4.3.1 DETECCIÓN DE CENTRO DEL HAZ

La detección del centro de haz es esencial en el análisis debido a que puede ocasionar un desfase, ya que está obstruido por un paro de haz que es utilizado para que la imagen no sea irradiada por exceso de luz, y es por eso que esta irradiación ya obstruida es utilizada para crear una circunferencia y encontrar el píxel central y a su vez variar dependiendo la intensidad seleccionada (esto dentro de un ciclo de varias intensidades) esta variación permite obtener un muestreo de muchos centros calculados y tratarlos estadísticamente.

4.3.1.1 RANGO DE INTENSIDAD

El rango de intensidad en cada ciclo se analiza con una de las funciones de OpenCv la cual se llama **Threshold** (figura 4.1) en la que los argumentos ingresados son, imagen original en escala de grises y el segundo valor es un umbral que es tomado de la intensidad a procesar, binarizando la imagen a los rangos tomados.

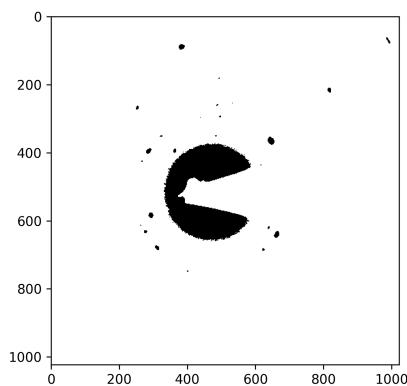
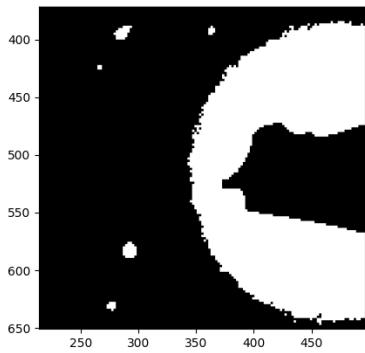


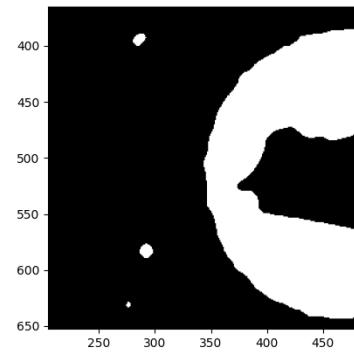
Figura 4.1: Binariza umbral 105.

4.3.1.2 FILTRO DE MEDIANA

El filtro media consiste en eliminar imperfecciones de la imagen pero que a su vez mantiene la estructura intacta sin afectar los bordes, toma una mediana de todos los píxeles debajo del área del kernel y reemplaza el elemento central con este valor medio. Ideal para eliminación de pequeños ruidos (refinamiento del borde) o agrupaciones de píxeles extra en la imagen como puede ser observado en las figuras 4.2.



(a) Imagen antes de filtrar.



(b) Filtro de media.

Figura 4.2: Filtro de media.

4.3.1.3 RUIDO GAUSSIANO

Un método de tratamiento de imágenes o mejoramiento para ciertos aspectos es el **filtro gaussiano** este es un desenfoque básico que funciona definiendo un kernel de $n \times n$ y al aplicarse el kernel a cada píxel lo que hace promedia el resultado de sus píxeles vecinos dentro del kernel lo que da un resultado una imagen borrosa dependiendo el tamaño de la vecindad dada (kernel).

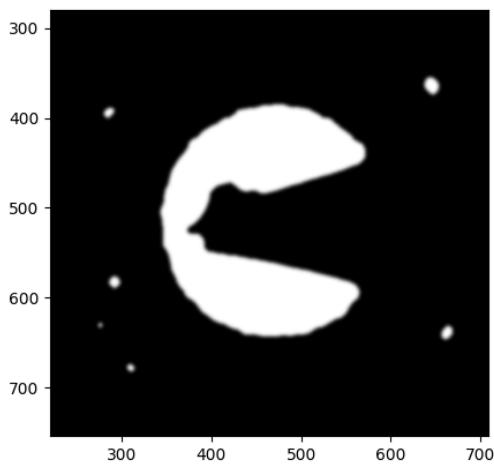


Figura 4.3: Ruido gaussiano.

Retomando el código una vez que se tiene la imagen binarizada por el umbral dado entonces procede a la aplicación de un ruido gaussiano que tiene como fin el de amortiguar los picos en la silueta circular que se forma con la intensidad binarizada haciéndolos borrosos ligeramente (ver figura 4.3). Lo cual beneficia y facilitara la lectura de la siguiente función.

4.3.1.4 DETECCIÓN DE BORDES

La función `Canny` en `OpenCv` ayuda para el procesamiento de la imagen cuando se quieren encontrar bordes de objetos, el filtro se basa en direcciones y resoluciones diferentes, minimiza los bordes falsos, y en precisión entrega un píxel de ancho de borde. En el programa la imagen con el filtro gaussiano, es leída la función `canny` que recibe tanto la imagen como también dos valores que serán el umbral de la histéresis para detectar el borde (figura 4.4).

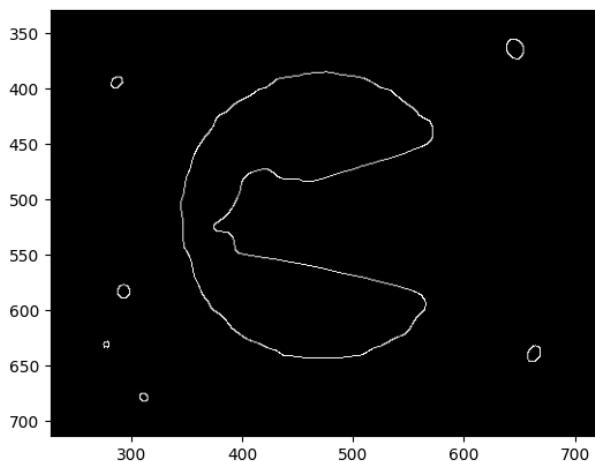


Figura 4.4: Detección de bordes

Al pasar por la función de bordes una cantidad de ellos no están cerrados como para poder obtener un contorno único y para eso la siguiente función aplica.

4.3.1.5 FILTRO DILATACIÓN

Una operación ó **filtro morfológico** como lo es la función **dilatación** tiene como propósito el aumentar los límites de las regiones de cada píxel. En pocas palabras es la adición de píxeles del mismo color alrededor de uno según los parámetros indicados en base a un kernel. OpenCv tomará dos entradas para esta función el cual es la imagen de entrada y el siguiente será un elemento estructurante o núcleo el cual va a decidir la naturaleza de la operación.

Los bordes que se encontraban abiertos, con la función **dilate** une estas secciones abiertas que simulen una morfología de elipse tal como es indicado en la función del elemento estructurante y dando un kernel de dimensiones 9×9 para que haga la unión de una vecindad mas grande y se obtuvo resultado como en la figura 4.5.

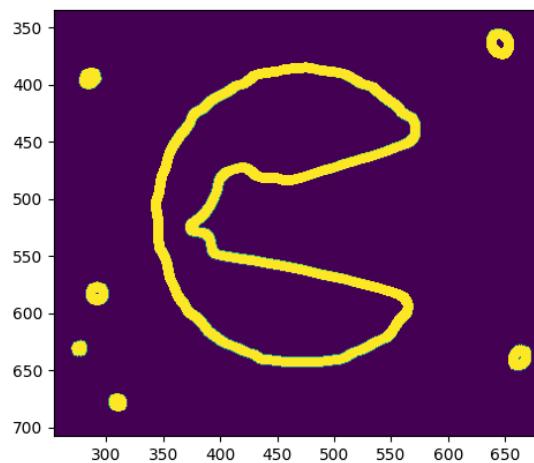


Figura 4.5: Filtro dilatación aplicado.

4.3.1.6 DETECCIÓN DE CONTORNOS

`FindContours` de `OpenCv` recibe una imagen previamente procesada mediante filtros que limpian la imagen para poder hacer una detección limpia de contornos de figuras abstractas.

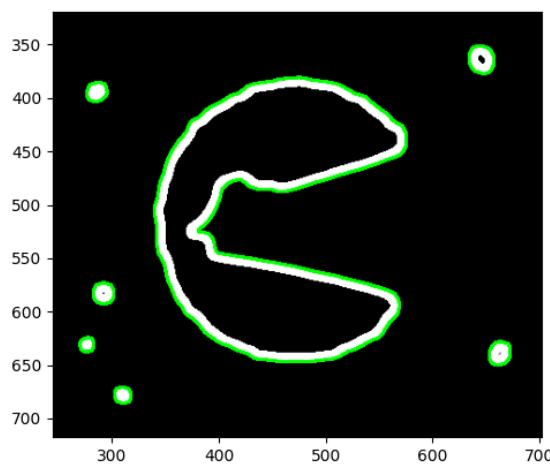


Figura 4.6: Detección de contornos.

4.3.1.7 CIRCUNFERENCIAS MEDIANTE HOUGH

Ahora para el final de la detección del centro del haz se aplica a la imagen la transformada de Hough utilizando la función `HoughCircles` la cual se le dan parámetros como la imagen de entrada desenfocada para reducir círculos falsos, `HOUGHGRADIENT` el que define el método de detección, una distancia mínima en detección de centros de círculos `param1`, umbral superior para el detector interno de bordes Canny, `param2` umbral para la detección del centro, y de los más importantes, el mínimo radio de circunferencia así como el máximo para limitar los círculos que llegan a detectarse. La función arroja una circunferencia apartir de un contorno imperfecto que estima según la transformada explicada en el capítulo 2 el mejor círculo se muestra con todo y el centro único a nivel píxel.

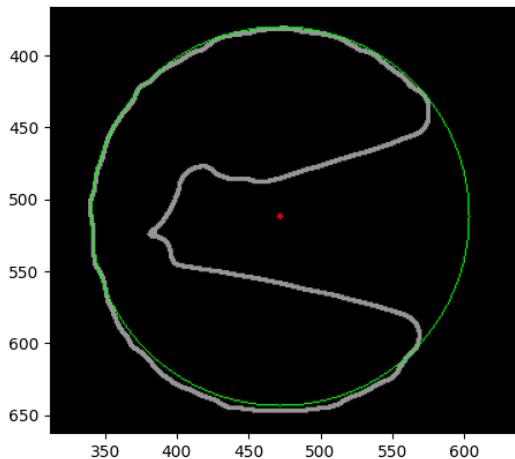


Figura 4.7: Circulo encontrado y centro.

4.3.2 DIAGRAMA DE CAJA Y ANOMALÍAS

Este diagrama muestra una agrupación de datos numéricos representados gráficamente a través de sus cuartiles en una caja y su principal característica es el que

permite visualizar la dispersión de un agrupamiento de datos al poder ver la mediana de los datos, extremos, y de lo importante para este trabajo los valores atípicos.

Los cuartiles uno y tres representan los límites de la caja e incluye la mediana dentro de la caja, para el cálculo del valor intercuartil se realiza la resta del tercer cuartil y el primero:

$$IQR = Q_3 - Q_1, \quad (4.1)$$

y para los valores admisibles límite inferior y límite superior (LI y LS respectivamente) que serán los finales del diagrama:

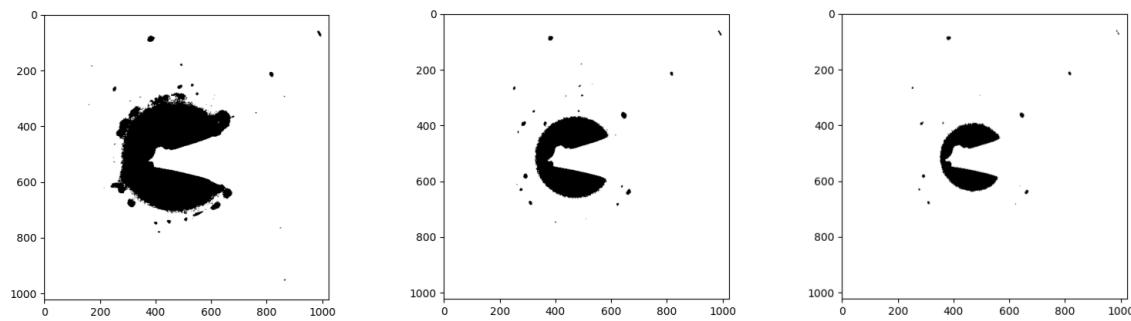
$$LI = Q_1 - 1,5 \cdot IQR, \quad (4.2)$$

$$LS = Q_3 + 1,5 \cdot IQR, \quad (4.3)$$

y fuera de estos se cuentan como valores atípicos de la muestra, los cuales son valores menores al inferior y mayores al superior y se identifican con puntos.

4.3.2.1 ELIMINACIÓN DE ANOMALÍAS

El proceso anterior de la identificación del centro del haz (ver sección 4.3.1) se explica que se varia en intensidad una cantidad n veces para analizar cada contorno que formara una circunferencia tal como lo vemos en la figura 4.8.



(a) Binarizada en 65. (b) Binarizada en 100. (c) Binarizada en 132.

Figura 4.8: Variación de intensidades para binarizar y procesar.

El tener gran cantidad de muestras de círculos con centros permite que se pueda hacer una estimación promedio del centro analizado ya que se toman una cantidad considerable de réplicas a diferentes intensidades (ver figura 4.9).

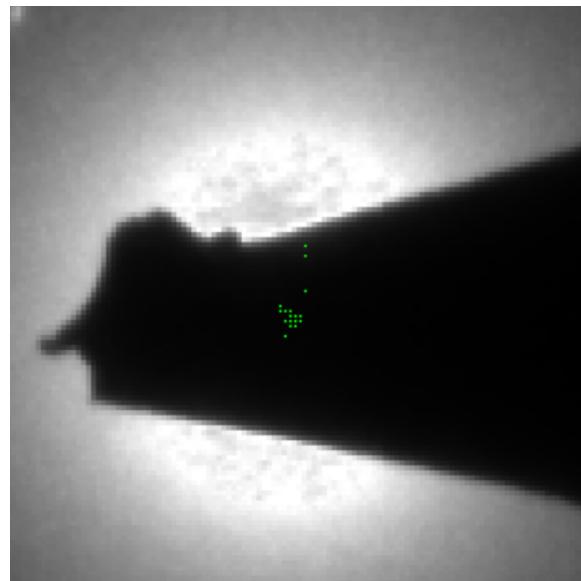


Figura 4.9: Centros analizados de cada intensidad.

El problema es que cada píxel (x, y) se grafica tal como se representa en la gráfica 4.10 donde se pueden observar anomalías en los valores tanto de x como de y que si se promedia cada coordenada con su conjunto de datos ocasiona una variación debido a estos picos atípicos.

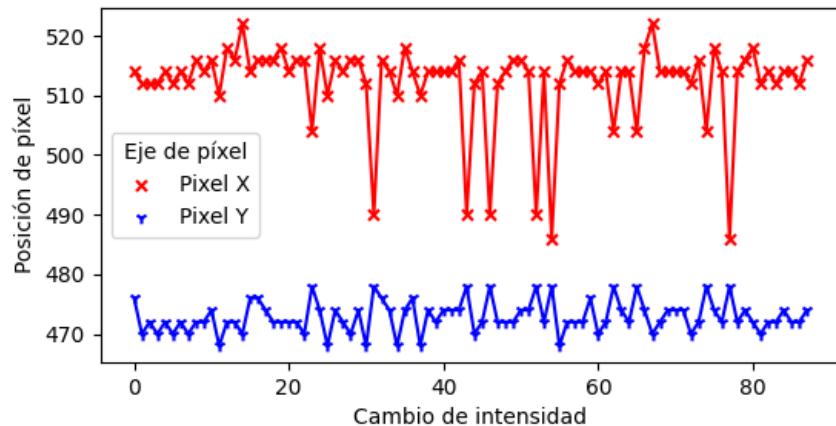


Figura 4.10: Coordenadas de cada centro agrupadas.

Para eso se aplica el diagrama de caja el cual identifica los valores atípicos y los elimina ya sean inferiores o superiores para volver a realizar este ciclo de diagrama de caja y si vuelve a encontrar valores atípicos los vuelve a eliminar, esto trabaja dentro de un ciclo `while` para que se realice este proceso hasta que ya no identifique ninguna anomalía tal como se observa en la figura del gráfico de caja 4.11 y en cuanto a los gráficos de la posición de x y y ya corregidos sin picos se muestran en la figura 4.12b, con estos datos ya limpios se puede aplicar el promedio de centros para cada eje y se comprueba estadísticamente una mejor precisión a que si se promedia sin filtrar estas anomalías.

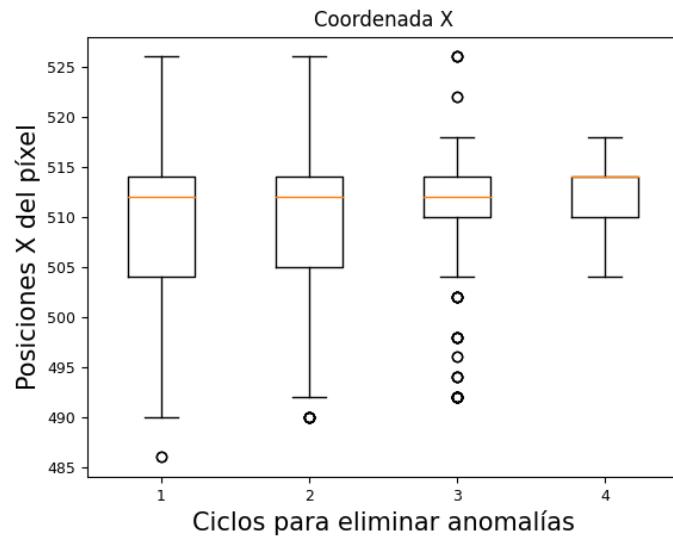
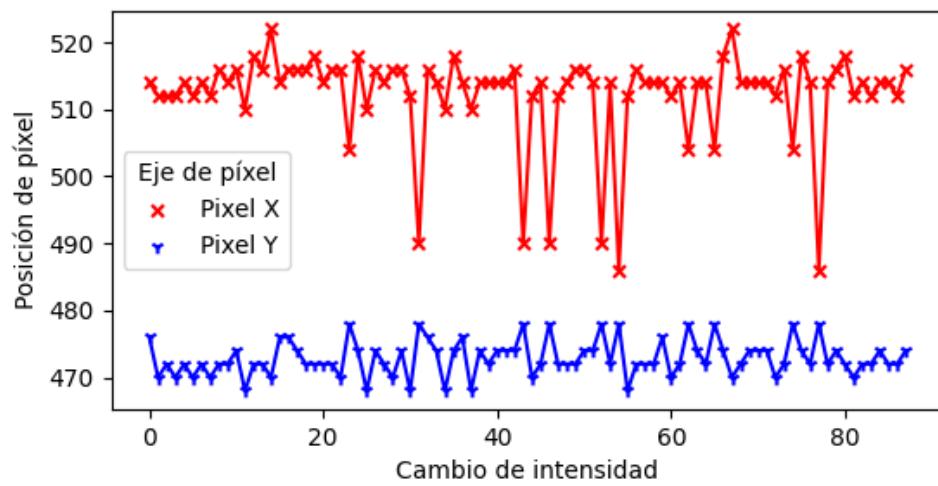
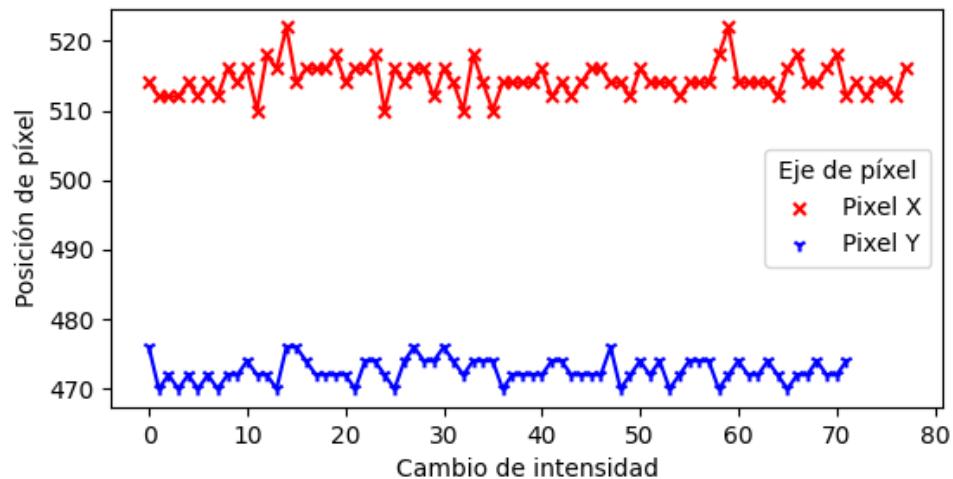


Figura 4.11: Diagramas de caja eliminando anomalías.



(a) Primer gráfico de coordenadas obtenidas.



(b) Cuarto gráfico eliminando anomalías.

Figura 4.12: Gráficos de coordenadas x, y encontradas y eliminando picos.

4.3.3 RUIDO POR GRADIENTE

El gradiente ya definido en el capítulo 2 es empleado para la detección y eliminación del ruido indeseado de fondo de la difracción que es ocasionado por el destello del haz de electrones así que para mejor visualización e identificación de los puntos se ocupa removerlo tal como lo hacen Tsai y Kuo [24] en su trabajo para el mejoramiento visual en los patrones de kikuchi.

4.3.3.1 CURVA DE INTENSIDAD

Primeramente para la lectura del ruido de la imagen, es trazada una diagonal del borde de la imagen al centro encontrado de la difracción con el motivo de leer los valores de intensidad y ver una variación constante de intensidad con respecto a la distancia recorrida y en base a este resultado se grafica la intensidad obtenida por cada píxel en la diagonal (véase figura 4.13b). Ahora lo que se puede observar es que la curva presenta unos picos no esperados que si se observa bien la figura 4.13a vemos que la linea trazada atraviesa ciertos puntos que ocasionaron este pico de intensidad y después vuelve al comportamiento normal de la curva y tal es el caso para varios puntos.

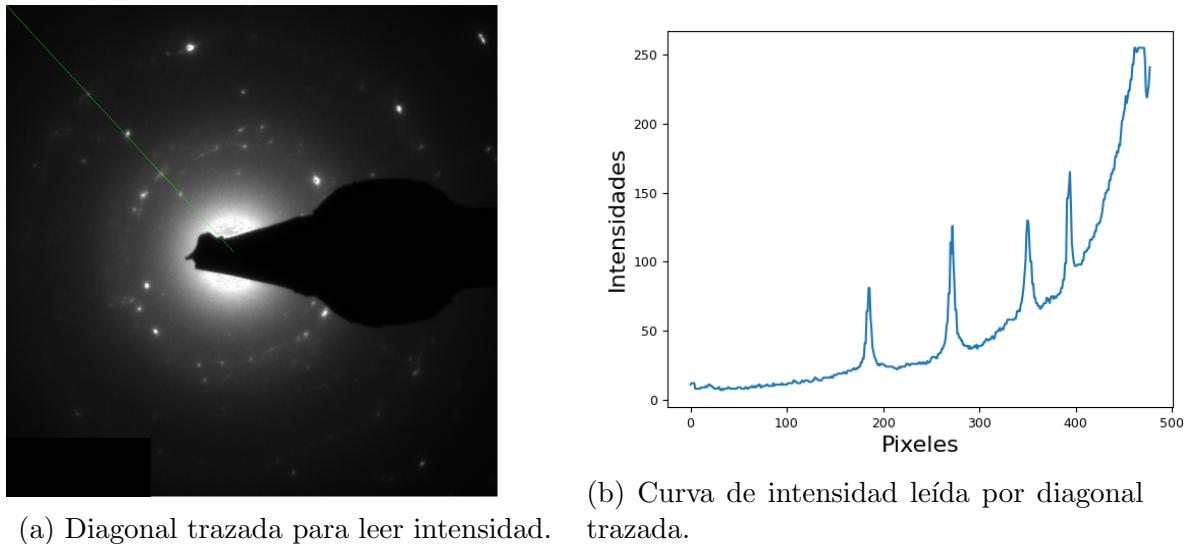


Figura 4.13: Lectura de ruido de fondo de la difracción.

4.3.3.2 AJUSTE POR REGRESIÓN POLINOMIAL

El ajuste polinomial es aplicado dando los límites de la curva realizando una amortiguación estimada de mínimos cuadrados,

$$p(x) = p[0] * x^6 + \dots + p[6], \quad (4.4)$$

evaluados en la curva de intensidades (x, y) servirá para simular un comportamiento de crecimiento de la curva figura 4.14. Esta amortiguación es útil para el siguiente paso al detectar anomalías o picos en la gráfica.

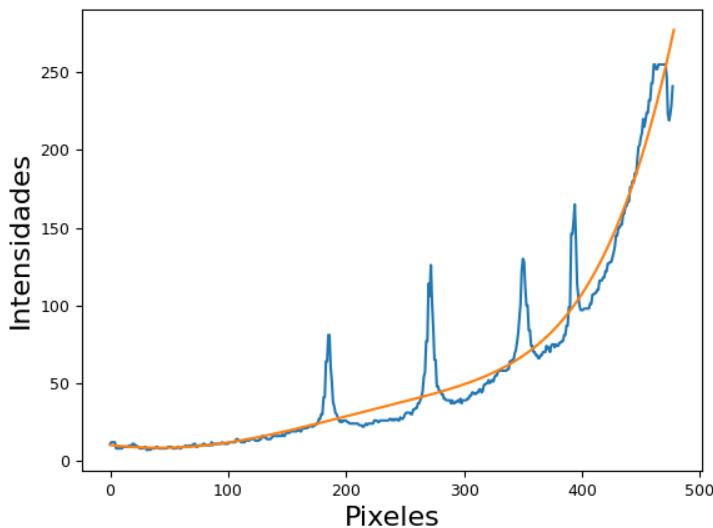


Figura 4.14: Curva de ajuste polinomial a intensidades.

4.3.3.3 PICOS DE CURVA

La función `find_peaks` es empleada para encontrar los picos superiores dando como valor la curva ajustada diciendo que apartir de ahí hacia arriba encuentre picos inesperados a la curva original. Esta función toma una matriz unidimensional y encuentra todos los máximos locales (figura 4.15a) mediante una simple comparación de valores vecinos. Para cada pico se define el ancho y la separación entre cada pico para ubicarlos y reducir el rango de detección de falsos positivos, dando como resultado un máximo aislado de anomalías pequeñas figura 4.15b.

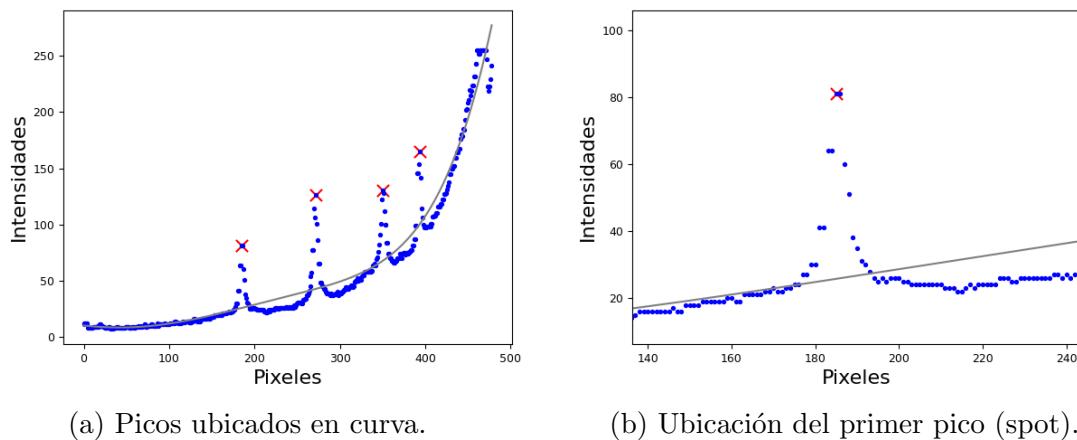


Figura 4.15: Picos anomalías en la curva de intensidad de fondo.

Una vez que se ubican los máximos, se utiliza la misma curva de intensidad y la ajustada pero negativas para analizar y encontrar picos máximos pero al estar invertidos se encontraran como mínimos figura 4.16a utilizados para delimitar el primer pico en imagen 4.16b,

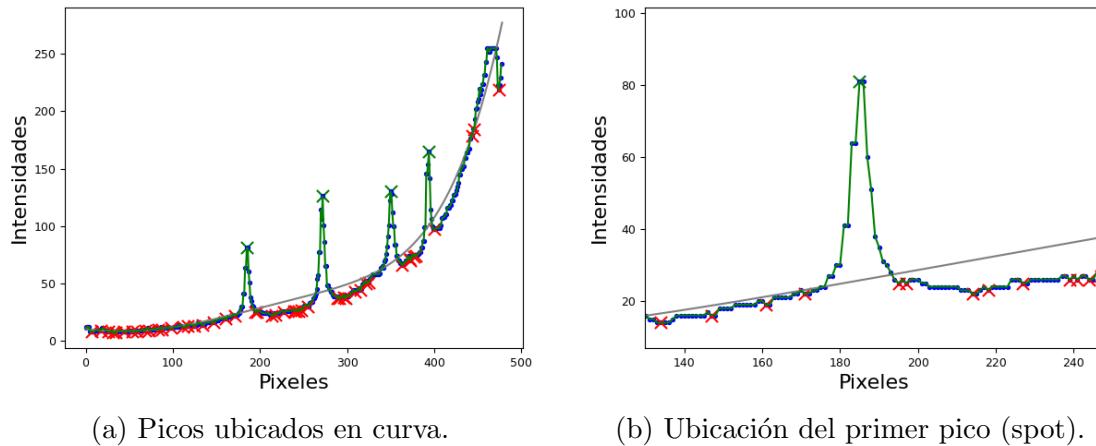


Figura 4.16: Picos inferiores de anomalías.

de esta manera al delimitar es más fácil eliminar el pico (figura 4.17a) y rellenar proporcionalmente con el número de píxeles que se eliminaron, ver figura 4.17b, esto proporciona que en la curva no tome en cuenta la intensidad (anómala) que es en

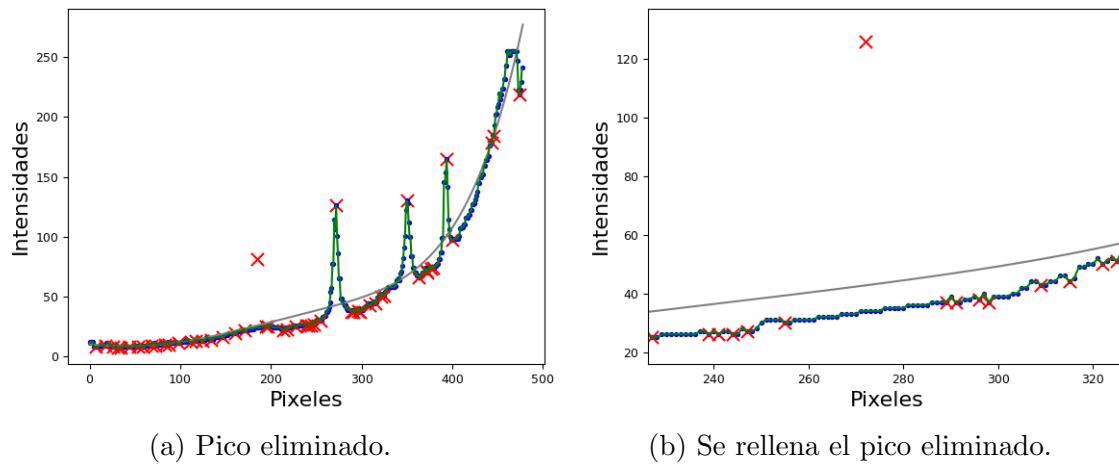


Figura 4.17: Eliminación del pico y como se complementa la curva.

teoría un punto encontrado. Como resultado se obtiene una curva con la intensidad de la difracción pero que simula un comportamiento en que no hay puntos solamente es intensidad de electrones irradiada, ver figura 4.18.

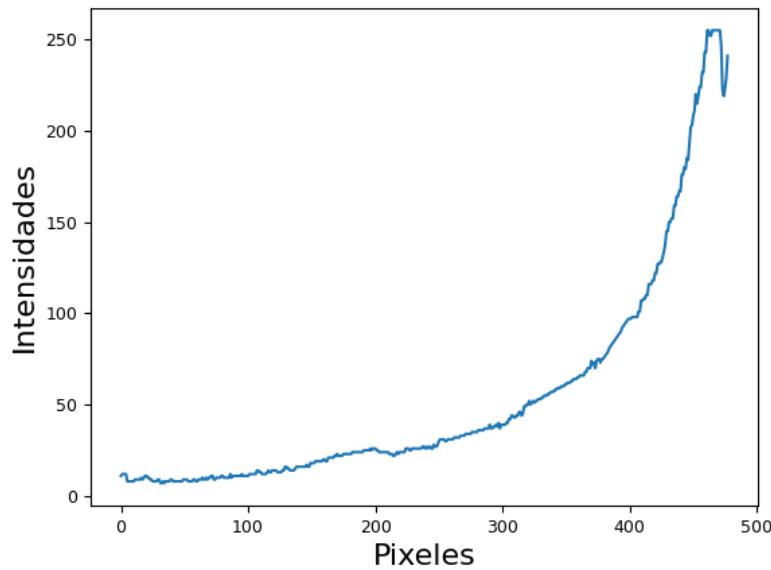


Figura 4.18: Curva limpia libre de picos.

4.3.3.4 CREACIÓN DE GRADIENTE

Para concluir este análisis, ya teniendo una curva limpia sin anomalías o picos en su trayectoria, se puede generar un gradiente tomando cada valor de la curva (intensidad) y trazar un círculo, así hasta completar una imagen nueva 4.19.

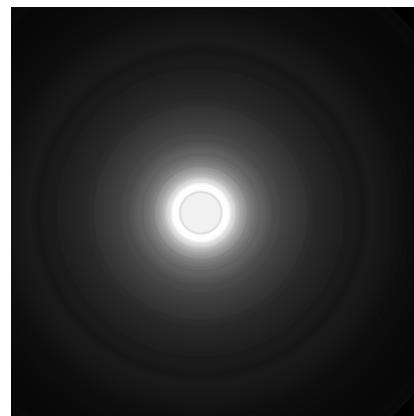


Figura 4.19: Gradiente creado por curva ajustada.

Para que se efectúe la eliminación de ruido de la difracción original es necesario restar a esta la nueva imagen gradiente generada y dando como resultado (figura 4.20) una mejor perspectiva de los puntos sin preocuparse de tener una intensidad o estela de luz como ruido.



Figura 4.20: Difracción restando gradiente.

4.3.4 ANÁLISIS DE SPOTS

El análisis de los puntos se efectúa procesando la imagen anteriormente tratada en la que se elimina el ruido de fondo producida por el haz directo, proporcionando una mejor visualización de los puntos difractados en la muestra. Cada punto en la muestra encontrado es procesado de la misma manera que se trabajó el centro obstruido del haz directo, variando las intensidades, aplicando los mismos filtros utilizados y por último la transformada de Hough para encontrar circunferencias con su centro estadístico.

4.3.4.1 CENTRO DE CADA SPOT

Cuando se procesa el difractograma para ubicar los puntos dispersos sin el ruido de fondo, la eficiencia aumenta debido a que el ruido ocasionaba falsas detecciones ya que tienen intensidades parecidas a los puntos pero una vez que se remueve, el fondo ya no tiene intensidad (color negro) por lo tanto lo único que resalta son los puntos.

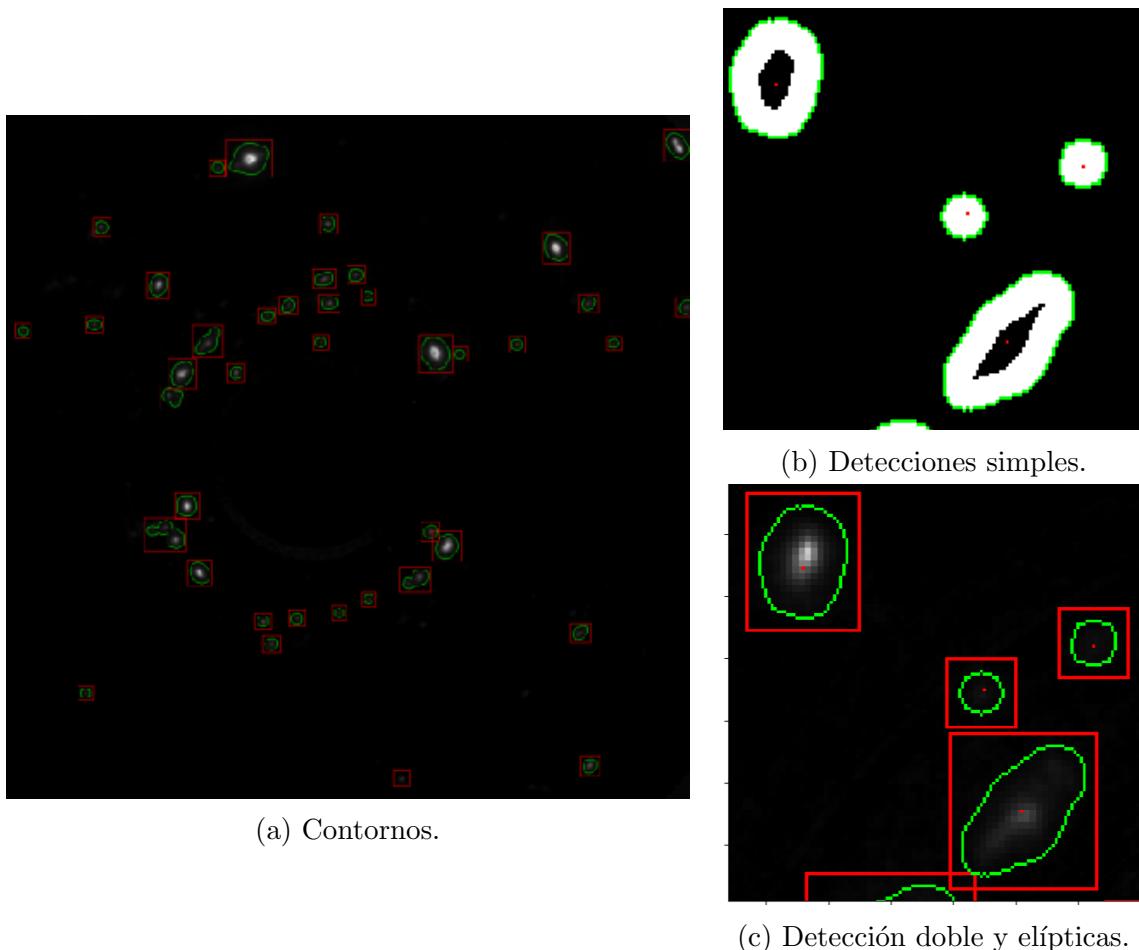


Figura 4.21: Contornos detectados.

De esta manera se recorre la imagen píxel a píxel y cuando encuentra un pico de intensidad indica la existencia de un punto difractado que procede a ser encerrado en un cuadro, así para todos los puntos (ver figura 4.21a).

Cuando ya son todos encerrados procede al análisis de cada punto como si fuera una imagen individual cada cuadro, este método con el fin de ahorrar tiempo de procesamiento. El análisis como ya se mencionó fue el mismo que la detección del centro del haz, dando resultados de circunferencias encontradas en contornos trazados así como un centro calculado que se observa en la figura 4.21b.

4.3.5 RECONOCIMIENTO DE CARACTERES Y ESCALA

La librería **Tesseract** es un motor de reconocimiento óptico de caracteres (por sus siglas en inglés **OCR**) que es ejecutada por varios sistemas operativos debido que es un programa de libre uso [2].

Tesseract añade una versión nueva de **OCR** con mejores modelos para mayor variedad de idiomas (116) y simbologías amplias [31].

4.3.5.1 RECONOCIMIENTO ÓPTICO DE CARACTERES.

El reconocimiento óptico de caracteres implica la detección de contenido de texto en imágenes y la traducción de las imágenes a texto codificado que la computadora puede comprender fácilmente. Una imagen que contiene texto se escanea y analiza para identificar los caracteres en ella.

Tras la identificación, el carácter se convierte en texto codificado por máquina. Tal análisis se aplica para el reconocimiento de la conversión de la escala enfocando la sección donde regularmente aparece (esquina inferior izquierda) para no tener que analizar toda la imagen (véase figura 4.22).

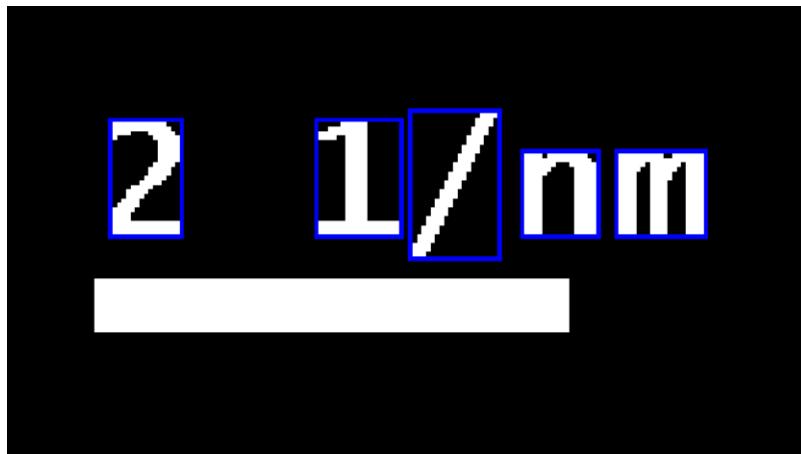


Figura 4.22: Detección de caracteres.

La librería de detección se le indica que ubique dígitos numéricos, símbolos matemáticos y caracteres tipo letra para que tenga en cuenta todos los posibles datos a reconocer. La tabla 4.1 muestra representativamente la detección de los caracteres de la imagen y como los agrupa para posterior análisis.

Cuadro 4.1: Lectura de los caracteres ubicados.

Reconocimiento		
Número	Símbolo	Letra
2	1	/
		n m

4.3.5.2 DETERMINACIÓN DE ESCALA.

Para la medición de la escala (barra inferior) de igual manera que en el apartado anterior se ubica la sección donde comúnmente aparece esta barra y se recorta la imagen a solo esa parte, se aplica una detección de bordes unitaria la cual remueve los píxeles interiores dejando solo las fronteras de un solo píxel como en la figura 4.23, con el fin de aprovechar la mejor precisión.

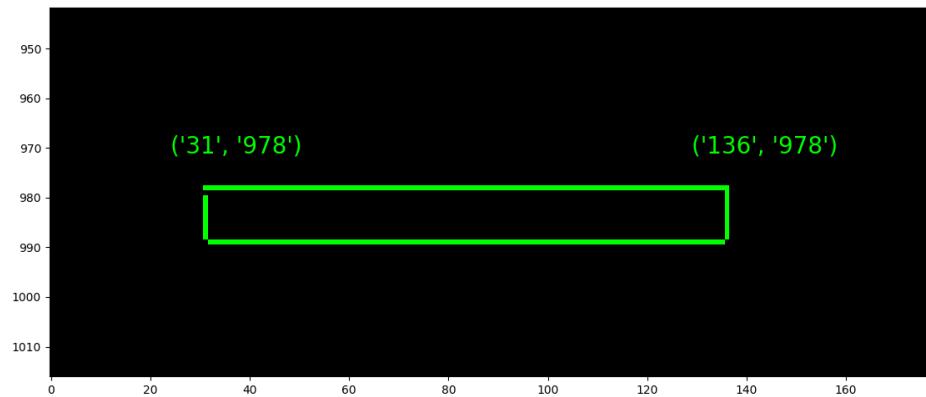


Figura 4.23: Bordes de escala.

Después se seleccionan las dos esquinas superiores obteniendo sus coordenadas para poder determinar la distancia euclíadiana entre ellos ejemplo:

$$\text{Euclidiana} = \sqrt{(136 - 31)^2 + (978 - 978)^2}, \quad (4.5)$$

donde se sabe que la raíz de la diferencia de las coordenadas en x al cuadrado se suma a la diferencia de las coordenadas en y al cuadrado y así obteniendo a distancia entre estos dos puntos.

4.4 TARJETAS DE DIFRACCIÓN REPORTADAS

Las tarjetas ya reportadas que son obtenidas del difractor de rayos X y del programa PTCLab son utilizadas para comparar los resultados de los puntos encontrados pero primero son procesadas en Python para poder leerlas y extraer la información requerida que son la tabla de picos donde encontramos la distancia interplanar y los índices de Miller hkl (ver figura 4.24).

No.	h	k	l	dA	2Thetadeg	I
0	1	0	2	5.00000	20.612	0.0
1	2	0	0	2.50000	41.931	51.7
2	3	0	1	2.49935	41.942	48.4
3	4	0	1	2.42476	43.296	42.4
4	5	0	1	2.23560	47.171	100.0
5	6	0	1	1.99967	53.145	24.0
6	7	0	1	1.76754	60.805	5.3
7	8	0	0	1.66667	64.919	0.0
8	9	0	1	1.56158	69.894	10.1
9	10	1	1	1.44300	76.617	19.2
10	11	0	1	1.38664	80.345	18.6
11	12	1	1	1.38642	80.360	18.2
12	13	0	0	1.25000	91.385	26.0
13	14	1	1	1.24976	91.408	26.9

Figura 4.24: Tarjeta leída en Python.

CAPÍTULO 5

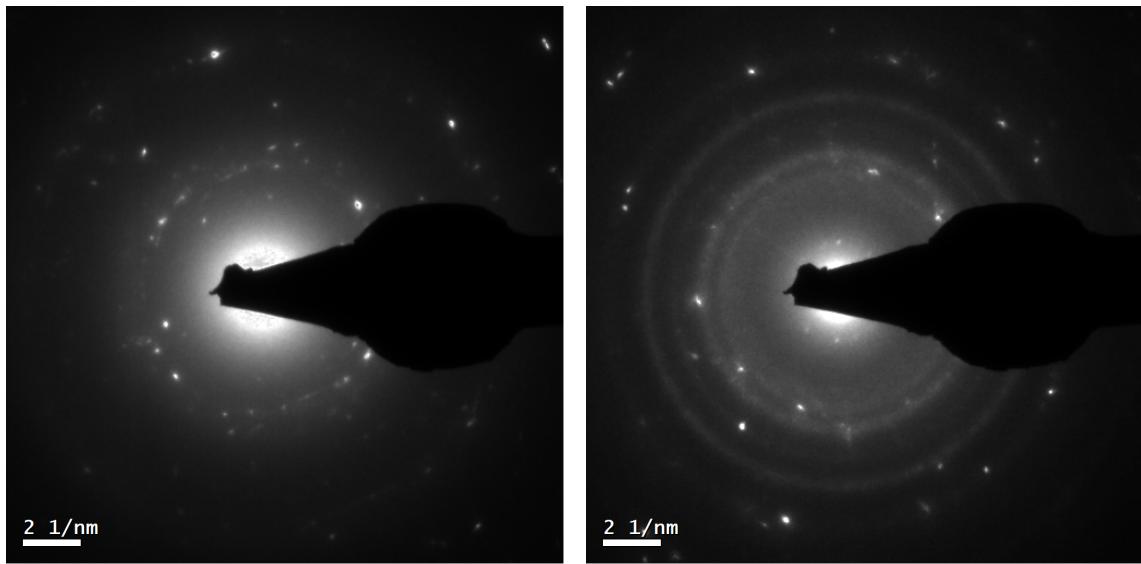
RESULTADOS

En esta sección son mencionados los resultados obtenidos en cada proceso del programa así como comparaciones finales de la indexación realizada.

5.1 LECTURA DE DIFRACCIONES Y TARJETAS

REPORTADAS

Los difractogramas obtenidos en el TEM fueron procesados en Python para poder trabajarlos (ver figuras 5.1a y 5.1b), encontrando dimensiones de 1023×1023 píxeles y dicha imagen es recibida en formato BMP,



(a) Muestra de nanoparticulas de plata.

(b) Muestra de nanoparticulas de oro.

Figura 5.1: Difractogramas analizados en Python.

por otra parte antes de iniciar el procesamiento, primero se realizó la lectura de tarjetas obtenidas tanto del DRX como del programa PTCLab para comparar las distancias interplanares, debido que el DRX arroja solamente los picos característicos de la muestra y por lo tanto son muy pocos comparados a los encontrados en el programa. Los datos fueron almacenados en tablas de la librería Pandas para manipularlos de una manera fácil, y para mejor visualización se pueden observar los datos en las tablas 5.1 para los picos extraídos del DRX y en las tablas 5.4 los mismos materiales pero extraídos del programa PTCLab.

Cuadro 5.1: Datos extraídos del DRX.

Cuadro 5.2: Lista de picos de plata.

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	2θ (°)	I (%)
1	1	1	1	2.35905	44.566	100.0
2	0	0	2	2.04300	51.932	46.5
3	0	2	2	1.44462	76.515	28.3
4	1	1	3	1.23198	93.116	30.6
5	2	2	2	1.17953	98.640	9.0

Cuadro 5.3: Lista de picos de oro.

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	2θ (°)	I (%)
1	1	1	1	2.35501	44.646	100.0
2	0	0	2	2.03950	52.028	51.6
3	0	2	2	1.44214	76.670	32.1
4	1	1	3	1.22986	93.324	36.6
5	2	2	2	1.17751	98.869	9.8

Cuadro 5.4: Datos extraídos de PTCLab.

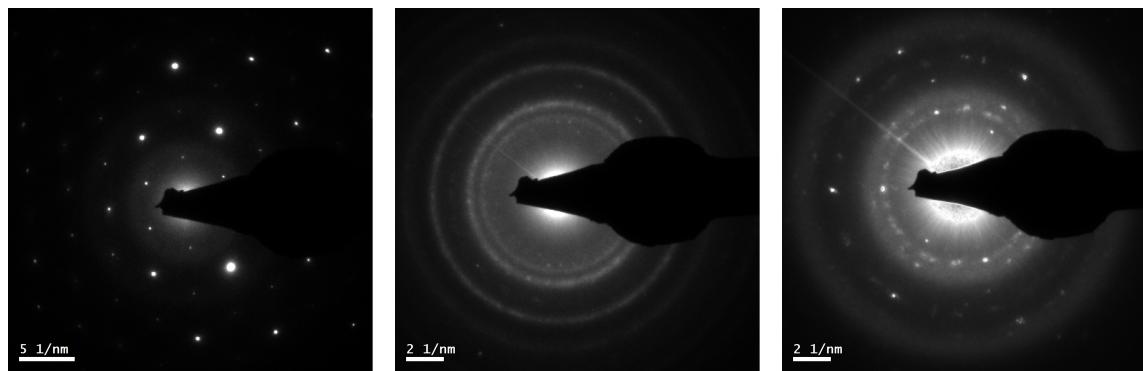
Cuadro 5.5: Lista de picos de plata.

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	2θ (°)	I (%)
1	1	1	1	0.609	2.359	100.0
2	0	0	2	0.703	2.043	81.8
3	0	2	2	0.995	1.444	44.3
4	1	1	3	1.167	1.232	30.9
5	2	2	2	1.218	1.179	27.8
6	0	0	4	1.407	1.021	19.3
7	1	3	3	1.533	0.937	15.3
8	0	2	4	1.573	0.914	14.3
9	2	2	4	1.723	0.834	11.0
10	1	1	5	1.828	0.786	9.3
11	3	3	3	1.828	0.786	9.3
12	0	4	4	1.990	0.722	7.2
13	1	3	5	2.081	0.691	6.3
14	0	0	6	2.110	0.681	6.0
15	2	4	4	2.110	0.681	6.0
16	0	2	6	2.225	0.646	5.0
17	3	3	5	2.307	0.623	4.5
18	2	2	6	2.333	0.616	4.3
19	4	4	4	2.437	0.590	3.7
20	1	1	7	2.512	0.572	3.4
21	1	5	5	2.512	0.572	3.4
22	0	4	6	2.536	0.567	3.2
23	2	4	6	2.632	0.546	2.9
24	1	3	7	2.702	0.532	2.6
25	3	5	5	2.702	0.532	2.6
26	0	0	8	2.814	0.511	2.3

Cuadro 5.6: Lista de picos de oro.

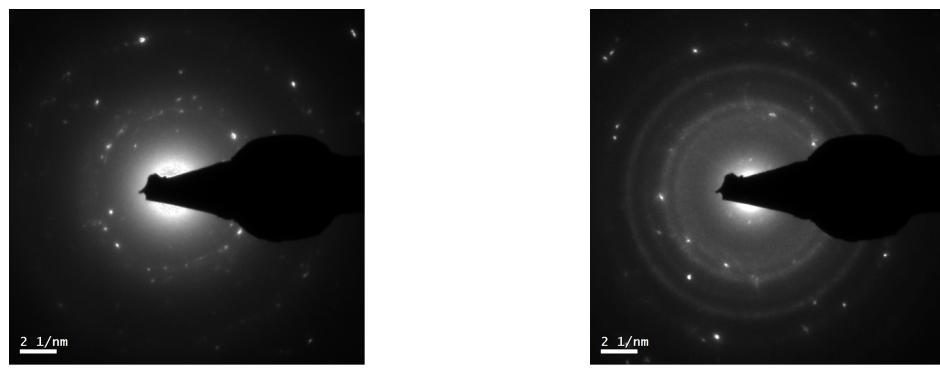
No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	2θ (°)	I (%)
1	1	1	1	0.611	2.350	100.0
2	0	0	2	0.706	2.035	82.3
3	0	2	2	0.998	1.439	46.2
4	1	1	3	1.171	1.227	33.2
5	2	2	2	1.223	1.175	30.2
6	0	0	4	1.412	1.018	21.5
7	1	3	3	1.539	0.934	17.4
8	0	2	4	1.579	0.910	16.4
9	2	2	4	1.729	0.831	13.0
10	3	3	3	1.834	0.783	11.2
11	1	1	5	1.834	0.783	11.2
12	0	4	4	1.997	0.720	9.0
13	1	3	5	2.088	0.688	8.0
14	0	0	6	2.118	0.678	7.7
15	2	4	4	2.118	0.678	7.7
16	0	2	6	2.233	0.644	6.6
17	3	3	5	2.315	0.621	6.0
18	2	2	6	2.342	0.614	5.8
19	4	4	4	2.446	0.588	5.1
20	1	1	7	2.521	0.570	4.7
21	1	5	5	2.521	0.570	4.7
22	0	4	6	2.546	0.565	4.6
23	2	4	6	2.642	0.544	4.1
24	3	5	5	2.711	0.530	3.8
25	1	3	7	2.711	0.530	3.8
26	0	0	8	2.824	0.509	3.3

Como primer resultado del código de procesamiento, primero se analizó la difracción que sea apta para el programa ya que las tomas en el TEM pueden variar en intensidades, ruido y contrastes, para eso la muestra a revisar es comparada en base a su histograma con otras tres muestras que contienen los patrones e intensidades necesarias para un correcto análisis (ver figuras 5.3 y 5.2).



(a) Muestra 2 de plata. (b) Muestra 2 de oro. (c) Muestra de óxido férrico.

Figura 5.2: Muestras almacenadas para comparar y validar.



(a) Nanopartículas de plata. (b) Nanopartículas de oro.

Figura 5.3: Difractogramas ingresados para análisis.

Los resultados de las comparaciones de histogramas son dados en porcentajes que se pueden ver en la tabla 5.7, el porcentaje mientras se mantenga positivo quiere decir que los histogramas tienen una similitud en contrastes e intensidades, por lo tanto el programa puede analizar la muestra, si una de las tres comparaciones falla (porcentaje negativo) entonces la muestra se rechaza y debe ser ingresada una toma diferente.

Cuadro 5.7: Tabla de comparacion y validación de muestras.

Muestras prueba	Difracciones a comparar	Compatibilidad de aceptación (%)
Plata	Plata 2	34.26
	Oro 2	91.96
	Oxido de hierro	70.98
Oro	Plata 2	33.12
	Oro 2	86.56
	Oxido de hierro	70.13

5.2 OBTENCIÓN DEL CENTRO

En la determinación del centro del haz obstruido se realizó la variación de la intensidad (n muestras) y se obtienen resultados gráficos como se observa en la figura 5.4, para después filtrar y eliminar las anomalías de cada lista de coordenadas x, y (ver sección 4.3.2.1), dando un resultado de coordenadas sin anomalías en su lista, lo cual fue necesario para promediar y conseguir el resultado óptimo del mejor centro.

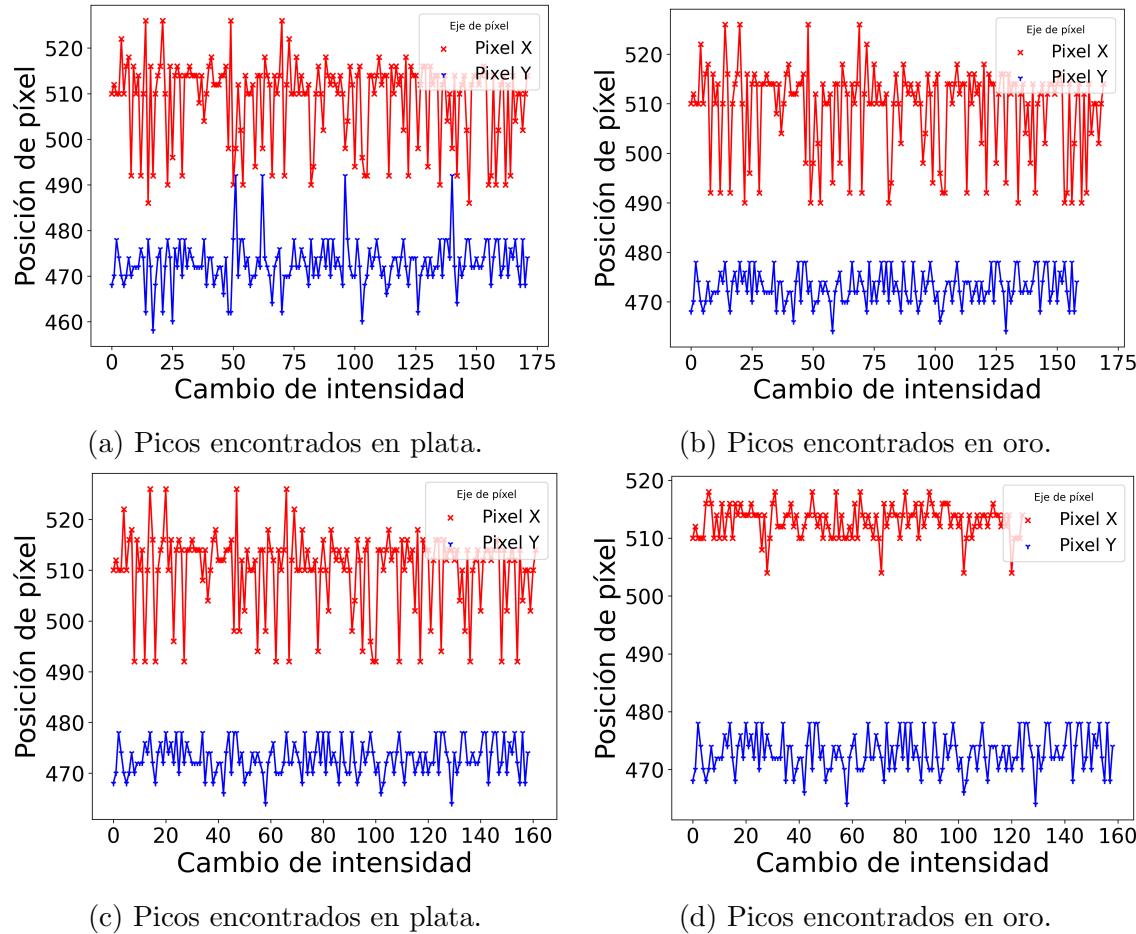


Figura 5.4: Proceso de filtrado anomalías.

La tabla 5.8 contiene la columna de muestras (intensidades) que se tomaron en tres diferentes tomas (200, 100 y 50) y para cada una se realizó los 4 ciclos de filtrado de anomalías obteniendo resultados en x y y óptimo en cada muestreo.

Cuadro 5.8: Tabla de coordenadas promediadas por muestras.

Muestras	Tiempo (s)	Anomalías	Promedio	
			X	Y
200	53	Sin filtrar	508	472
		1 ciclo	509	472
		2 ciclo	510	473
		3 ciclo	513	473
100	28	Sin filtrar	509	471
		1 ciclo	513	471
		2 ciclo	513	471
		3 ciclo	513	472
50	14	Sin filtrar	512	472
		1 ciclo	506	472
		2 ciclo	508	471
		3 ciclo	508	471

5.3 CORRECCIÓN DE FONDO

Para el proceso donde se remueve el ruido de fondo explicado en la sección 4.3.3, se crea el gradiente que es en pocas palabras el haz de electrones simulando que no hay muestra ya que no contiene puntos que estén dispersos en la imagen, y con esto es posible restar a la imagen original el gradiente tal como lo muestra la resta de matrices a continuación:

$$\begin{bmatrix} 56 & 189 & 17 \\ 219 & 126 & 24 \\ 238 & 31 & 254 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 91 & 25 & 59 \\ 226 & 81 & 54 \\ 65 & 49 & 253 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 164 & 0 \\ 0 & 45 & 0 \\ 173 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (5.1)$$

obteniendo como resultado para las nanopartículas de plata y oro (ver figuras 5.5c y 5.5f) una imagen que se observa con más limpieza, si se busca únicamente los

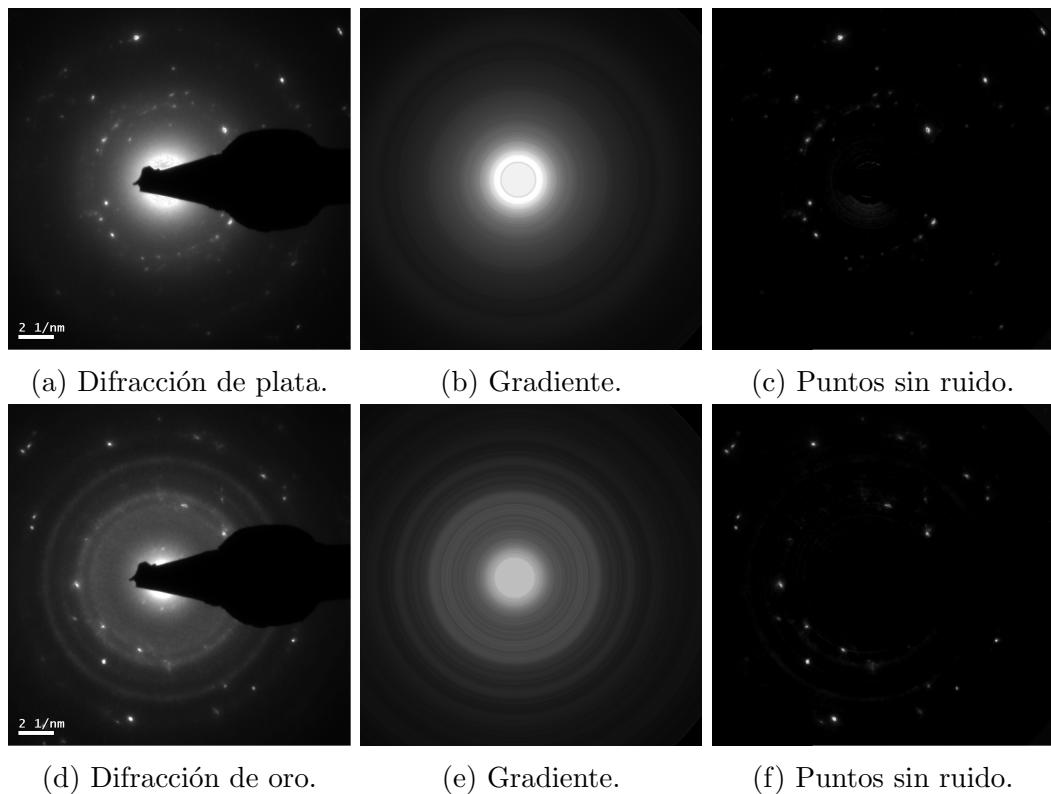


Figura 5.5: Resta de gradiente a difractograma.

puntos dispersos las intensidades son resaltadas sin el fondo que ocasionaba ruido al querer detectar intensidades pico.

Los resultados de la imagen sin ruido son procesados para obtener los contornos de cada punto que pueden ser visualizados en la figura 5.6a, cada contorno se analiza de igual manera que se encuentra el centro del haz aplicando los mismos métodos y finalizando con la transformada de Hough en la que encuentra circunferencias de contornos abstractos y apartir de esa circunferencia encontrada se pueden ubicar los centros (ver figuras 5.6b y 5.6c).

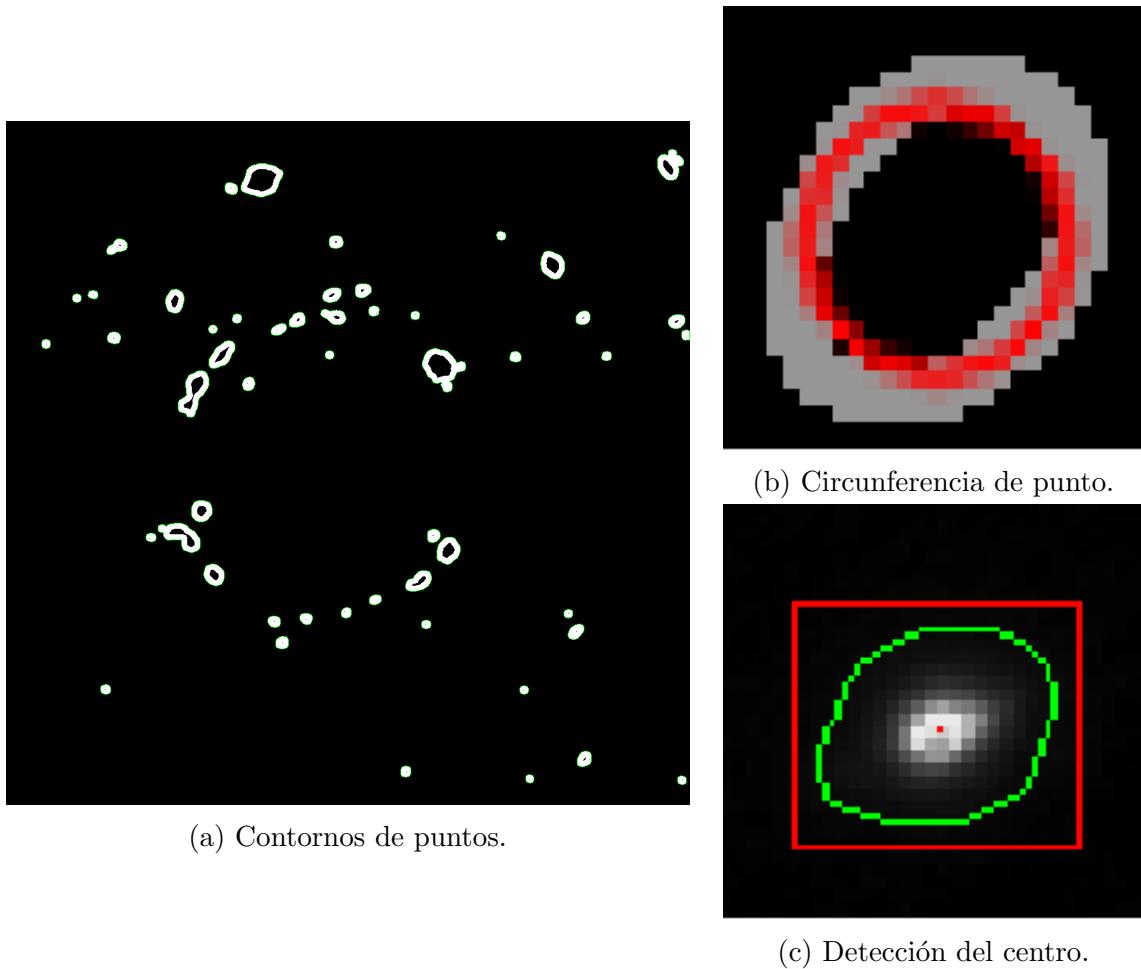
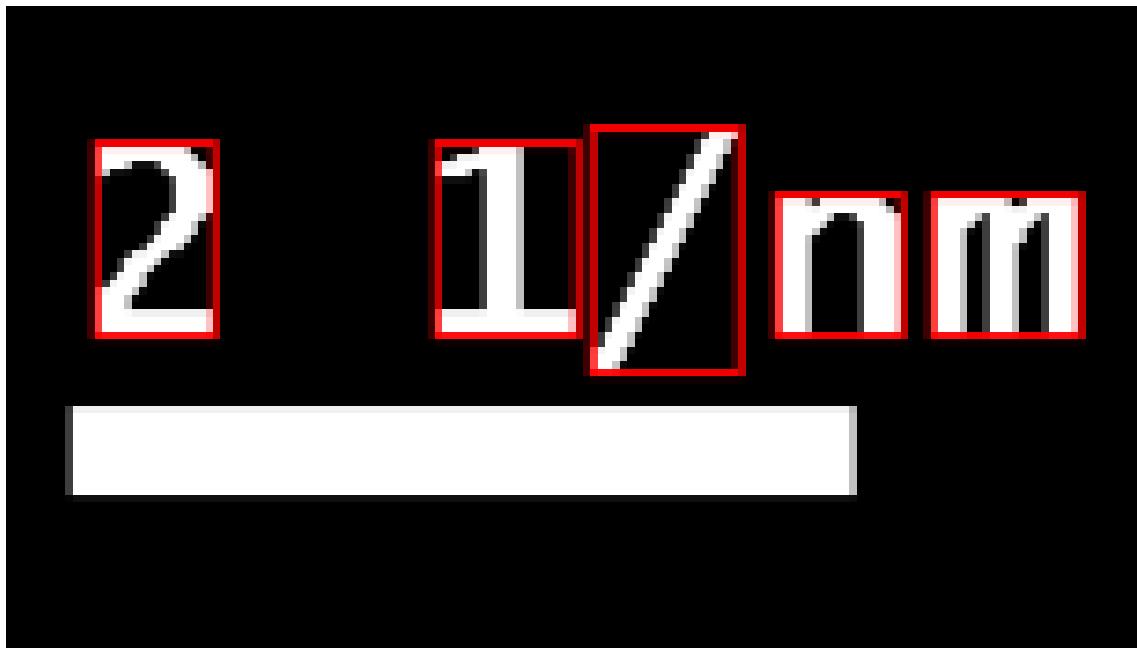


Figura 5.6: Contornos detectados.

5.4 ESCALA

La detección automática fue realizada en la sección de la escala, donde se ubicó cuantos caracteres existen (ver figura 5.7a) y diferenciando entre valores numéricos, símbolos y letras para hacer la correcta conversión a la escala que fue tomada la difracción. quedando una lectura en Python como puede ser visto en la figura 5.7b.



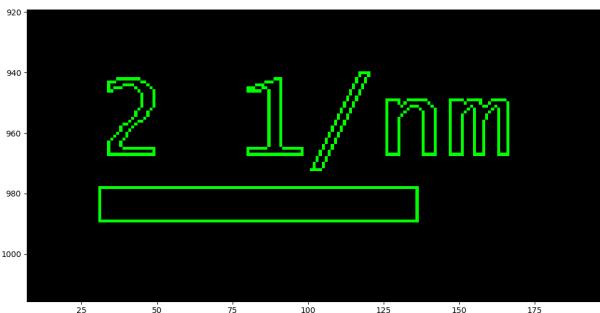
(a) Detección de caracteres.

Caracteres encontrados en la imagen:
['2', '1', '/', 'n', 'm']

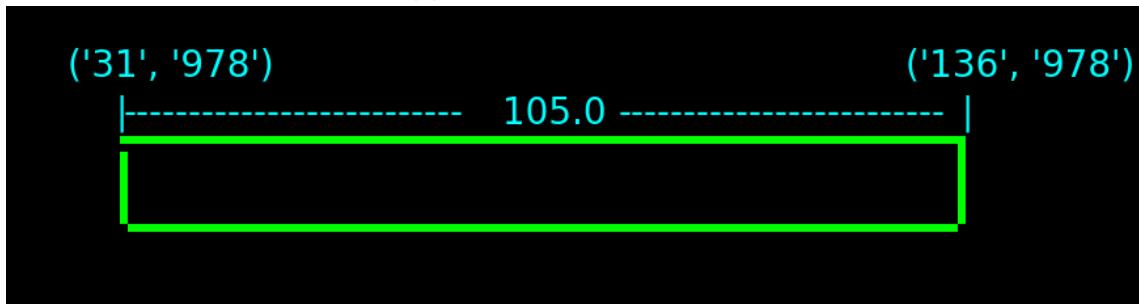
(b) Caracteres en Python.

Figura 5.7: Lectura de caracteres por Tesseract.

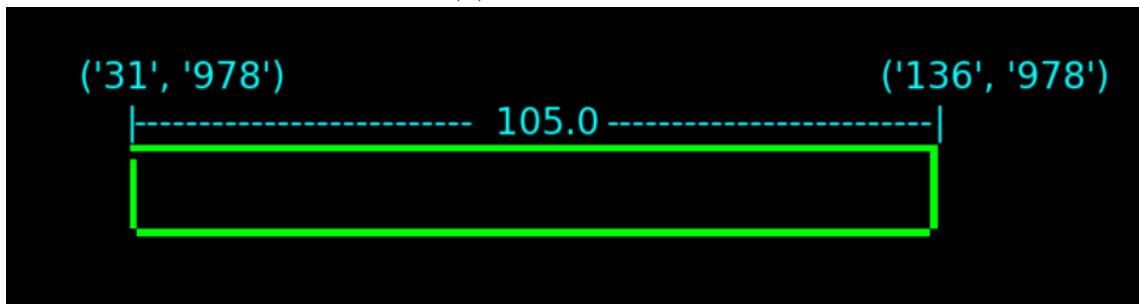
La distancia de la escala se detectó en la misma sección donde se encuentran los caracteres ubicados anteriormente solo que ahora el proceso cambió y se extrajeron los contornos de las figuras que aparecen, en la figura 5.8a se observan dichos contornos de un solo píxel de grosor que da una mejor exactitud de borde,



(a) Bordes a solo un píxel.



(b) Escala de plata.



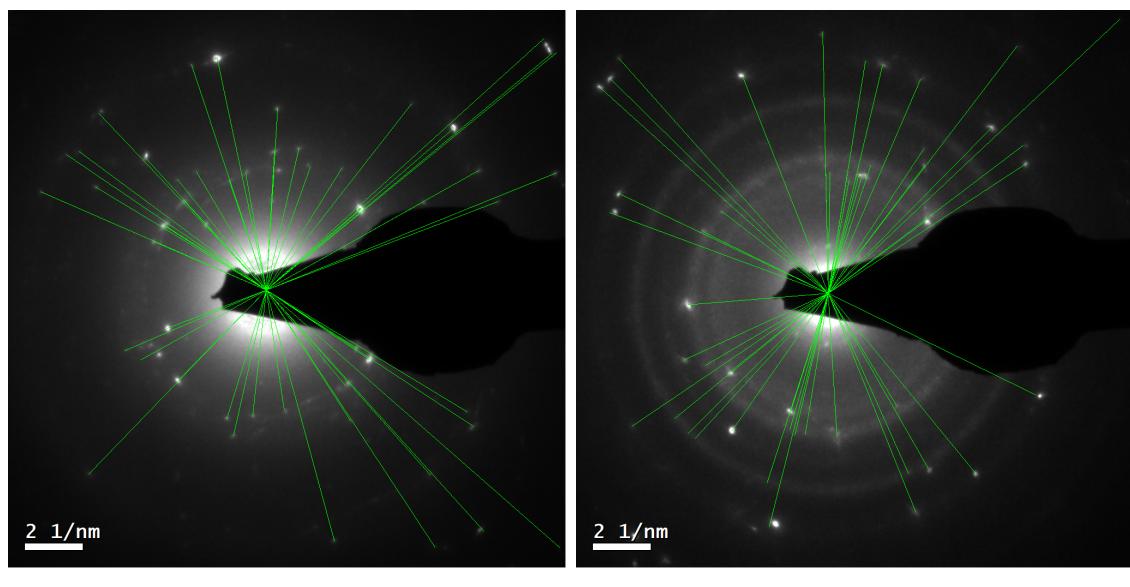
(c) Escala de oro.

Figura 5.8: Distancias de la escala en Píxeles.

a partir de los bordes obtenidos, se unificó la escala eliminando la parte superior que corresponde a los caracteres, y de esta manera calculando la distancia de píxel a píxel (euclidianas) dio resultados para la plata de 105,0 (ver figura 5.8b) y para el oro 105,0 (ver figura 5.8c) en este caso específico se puede observar que tienen la medida en píxeles igual ya que la escala aplica la misma para las dos muestras analizadas.

5.5 DISTANCIAS A CADA PUNTO

Al tener ubicados los puntos y el centro del difractograma se obtuvo la distancia de cada punto como un radio y apartir de este conjunto de radios se divide cada uno entre la medida de la escala vista en la figura 5.8, por lo tanto ésta distancia aun está en píxeles así que se aplica la conversión leída por el reconocimiento de caracteres ($2/distancia$), dando como resultados para cada punto (x,y) una distancia que se le asignó ($d\text{\AA}$) y puede ser observada cada distancia interplanar en la tabla 5.9, contiene las dos muestras analizadas de plata y oro que encuentra el procesamiento y cada radio (distancia interplanar) se observa en las figuras 5.9a y 5.9b.



(a) Distancias de plata (Ag).

(b) Distancias de oro (Au).

Figura 5.9: Distancias a puntos difractados.

Cuadro 5.9: Tablas de cada punto encontrado en muestras.

Plata						Oro							
No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>d</i> Å	No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>d</i> Å
1				1011	985	0.2934	1				354	946	0.4768
2				782	984	0.3728	2				622	919	0.4875
3				598	973	0.4405	3				350	866	0.5759
4				872	955	0.3527	4				609	849	0.5813
5				773	851	0.4647	5				733	850	0.4909
6				148	850	0.4485	6				646	841	0.5662
7				413	780	0.7674	7				218	785	0.5818
8				853	763	0.4617	8				205	776	0.5778
9				627	752	0.7386	9				478	781	0.8000
10				401	748	0.8544	10				103	762	0.4844
11				448	745	0.9000	11				401	779	0.7863
12				841	736	0.4880	12				420	777	0.8034
13				506	733	0.9440	13				392	768	0.8119
14				618	688	0.9240	14				286	770	0.6850
15				311	679	0.9054	15				181	748	0.5793
16				662	640	0.9222	16				393	736	0.9222
17				214	624	0.7453	17				587	724	0.8746
18				638	619	1.0708	18				842	705	0.4964
19				243	641	0.7978	19				237	651	0.8050
20				292	583	1.0821	20				283	662	0.9166
21				361	392	1.2737	21				198	641	0.7221
22				286	395	0.9497	22				205	540	0.8144
23				269	425	0.9452	23				234	407	0.8267
24				286	394	0.9474	24				266	368	0.8488
25				897	351	0.4627	25				61	371	0.4913
26				761	351	0.6355	26				645	383	0.9210
27				483	347	1.2628	27				267	343	0.7995
28				646	365	0.9224	28				78	336	0.4937
29				322	349	0.942	29				518	302	0.9370
30				60	333	0.4661	30				540	284	0.8481
31				160	324	0.5743	31				500	312	0.9978
32				310	310	0.8066	32				497	298	0.9385
33				405	312	0.9897	33				524	302	0.9305
34				1003	299	0.3674	34				638	286	0.7192
35				345	296	0.8335	35				825	281	0.4838
36				435	297	0.9575	36				636	256	0.6659
37				612	289	0.7966	37				465	297	0.9459
38				862	294	0.4704	38				457	275	0.8605

Cuadro 5.9: Tablas de cada punto encontrado en muestras.

Plata						Oro							
No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>d</i> Å	No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>d</i> Å
39				487	301	0.9884	39				819	248	0.4685
40				554	287	0.8747	40				762	215	0.4917
41				107	265	0.4750	41				631	127	0.4919
42				130	259	0.4920	42				44	142	0.3731
43				252	271	0.6408	43				62	125	0.3740
44				488	260	0.8286	44				304	119	0.4883
45				533	253	0.7870	45				530	94	0.4879
46				817	216	0.4621	46				562	99	0.4864
47				166	189	0.4705	47				78	88	0.3638
48				494	180	0.6294	48				808	66	0.3684
49				739	172	0.4856	49				452	39	0.4374
50				336	100	0.4826	50				996	17	0.2865
51				383	88	0.4834							
52				1005	78	0.3056							
53				997	79	0.3086							
54				982	52	0.3058							

5.6 COMPARACIÓN E INDEXACIÓN

Una vez que ya se obtuvieron las distancias interplanares procesadas en el programa el siguiente paso es la indexación de los índices de Miller ya que las muestras procesadas no tienen índices (*h*, *k*, *l*), para eso se utilizaron los datos reportados (ver tablas 5.1 y 5.4) que si contienen los índices buscados.

La comparativa para validar a que conjunto de índices pertenece cada distancia encontrada en Python se expresa con la siguiente formula:

$$|d_f| = d_p - d_r, \quad (5.2)$$

donde *d_p* representa la distancia procesada en el código, *d_r* refiere a la distancia

reportada en las tarjetas DRX y PTCLab, y al restarse estas dos el resultado d_f es la diferencia en absoluto.

El programa genera la tabla de las diferencias menores a 0,01 de precisión siendo los mejores resultados y así los índices de las tarjetas DRX y PTCLab pasaron a llenar las columnas h, k, l de cada punto encontrado en el procesamiento tal como se ve en la tabla 5.10 que pertenece a la muestra que se analizo de plata y la tabla 5.11 perteneciente a las nanopartículas de oro.

Cuadro 5.10: Tabla de resultados para muestra de plata.

	h	k	l	dA-Python	dA-DRX-PTCLab	Diferencia
0	1	3	3	0.9440	0.937	0.0070
1	0	2	4	0.9054	0.914	0.0086
2	0	2	4	0.9222	0.914	0.0082
3	1	3	3	0.9452	0.937	0.0082
4	0	2	4	0.9224	0.914	0.0084
5	1	3	3	0.9420	0.937	0.0050
6	1	1	7	0.5743	0.572	0.0023
7	2	2	4	0.8335	0.834	0.0005
8	0	2	6	0.6408	0.646	0.0052
9	2	2	4	0.8286	0.834	0.0054
10	1	1	5	0.7870	0.786	0.0010
11	3	3	5	0.6294	0.623	0.0064

Cuadro 5.11: Tabla de resultados para muestra de oro.

	h	k	l	dA-Python	dA-DRX-PTCLab	Diferencia
0	1	1	7	0.5759	0.570	0.0059
1	4	4	4	0.5813	0.588	0.0067
2	0	4	6	0.5662	0.565	0.0012
3	4	4	4	0.5818	0.588	0.0062
4	1	1	7	0.5778	0.570	0.0078
5	3	3	3	0.7863	0.783	0.0033
6	1	3	5	0.6850	0.688	0.0030
7	4	4	4	0.5793	0.588	0.0087
8	0	2	4	0.9166	0.910	0.0066
9	0	4	4	0.7221	0.720	0.0021
10	2	2	4	0.8267	0.831	0.0043
11	1	3	3	0.9370	0.934	0.0030
12	1	3	3	0.9385	0.934	0.0045
13	1	3	3	0.9305	0.934	0.0035
14	0	4	4	0.7192	0.720	0.0008

Como final cada índice de Miller es indexado a su respectivo punto en la imagen procesada de difracción como se puede ver en la figura 5.10 de los puntos ubicados para las nanopartículas de plata y la figura 5.11 para la muestra analizada de oro, y de esta manera terminando con el proceso y análisis comparativo.

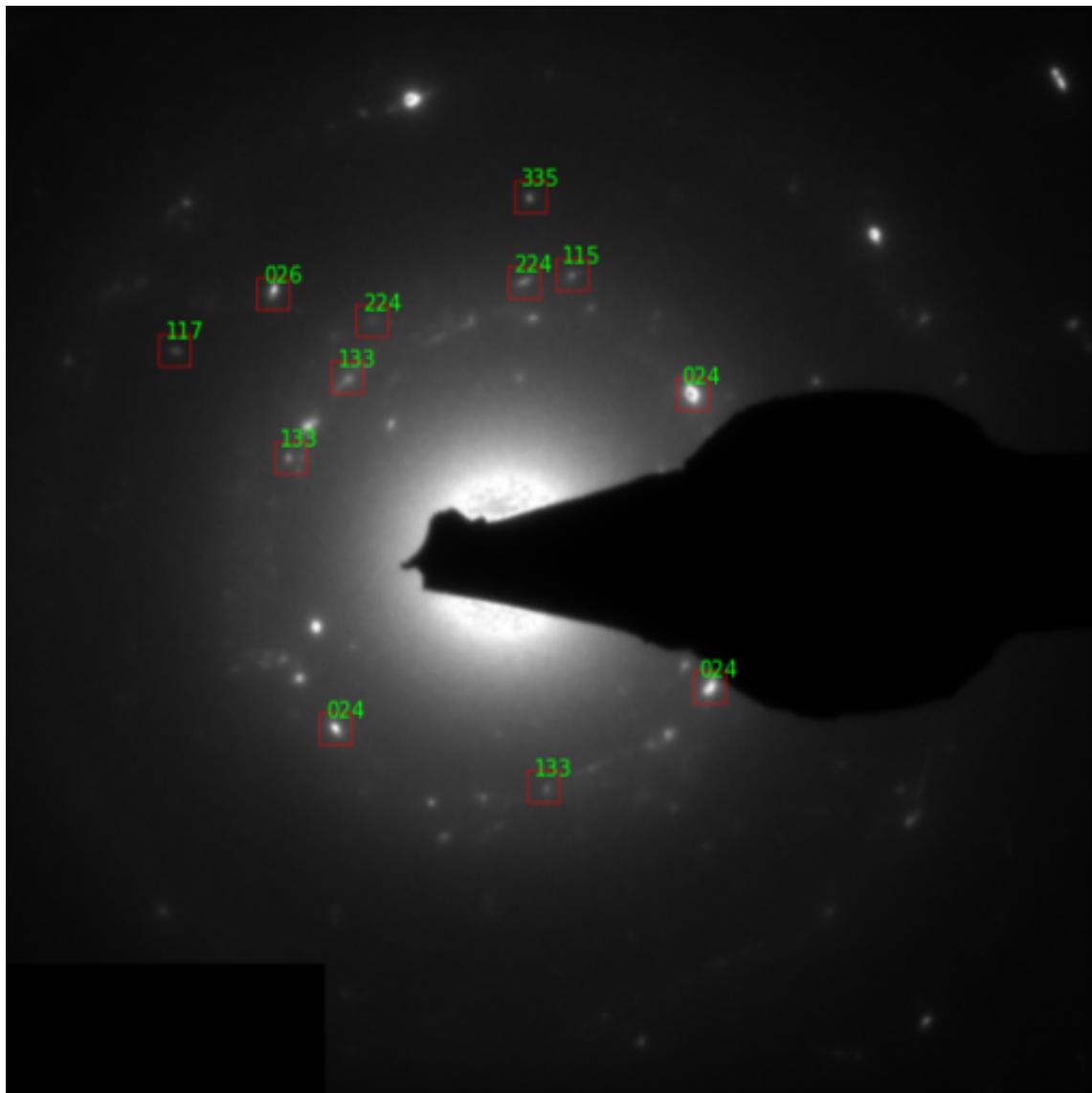


Figura 5.10: Plata (Ag).

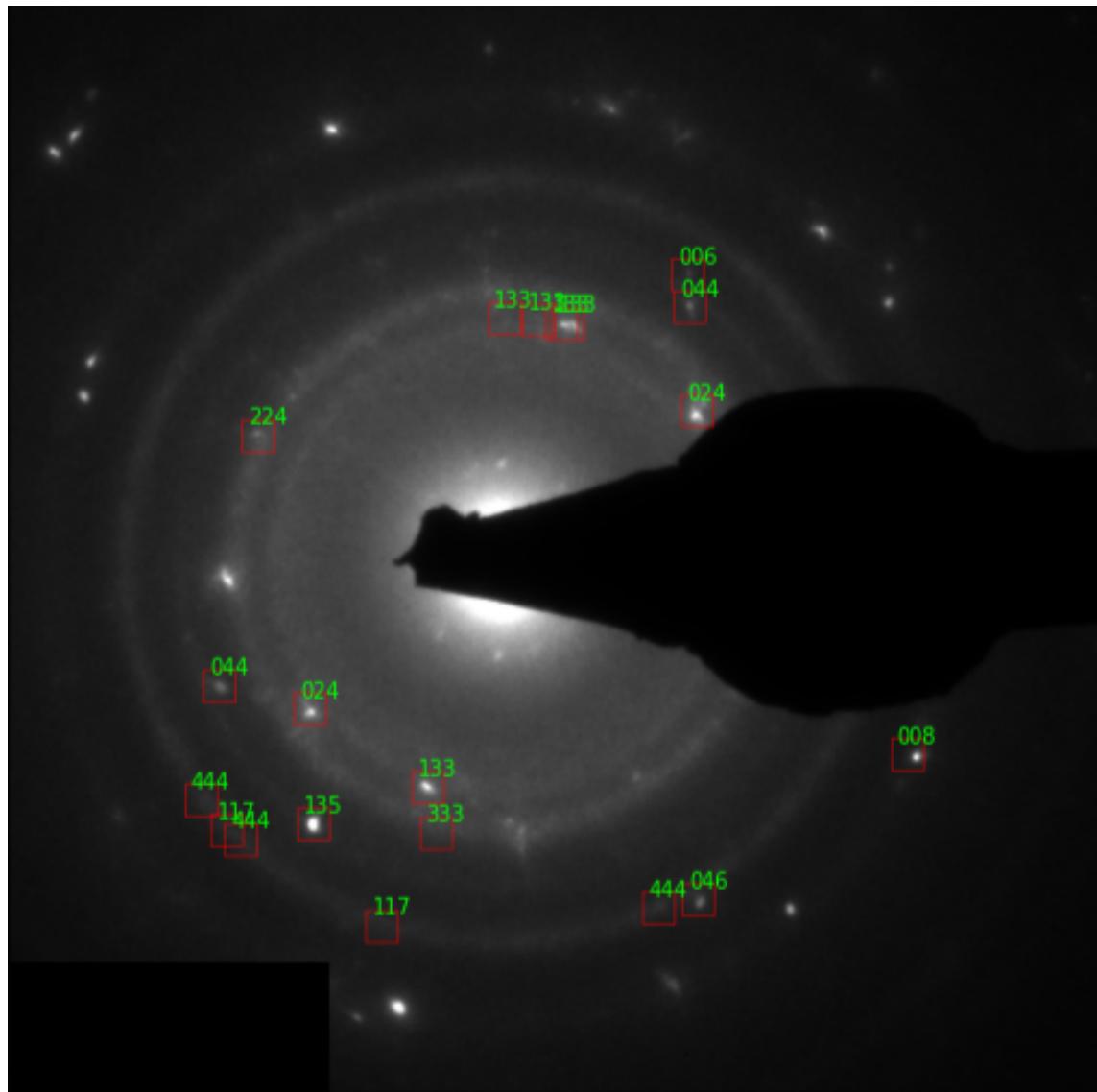


Figura 5.11: Oro (Au).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Para concluir se realiza una correcta lectura con Python de cualquier difractograma que se ingrese y de igual manera las tarjetas del DRX y el programa PTCLab se pudieron procesar para leerlas en python como tablas a las que se pueden acceder a cada dato extrayendo la información necesaria.

La validación resultó importante ya que sin la comparativa con muestras aceptables el proceso arroja errores ya que requiere que la difracción cuente con la estela de luz irradiada por los electrones impactados (necesarios para ubicación del centro) y esto es posible detectar mediante la comparativa de los histogramas.

El método de variar la intensidad para encontrar una circunferencia y centro por cada una resulta beneficioso cuando se analizan 200 intensidades porque da la mejor precisión de centro del haz aunque el tiempo de análisis del programa sube (ver tabla 5.8), aunque si las muestras tomadas bajan a 100 se tiene un tiempo reducido y la diferencia en precisión solo varió de un píxel aunque a esta escala (ángstroms) un píxel de diferencia implica un gran cambio. Y al reducir mucho a 50 intensidades la precisión se desestabiliza y las coordenadas centrales se salen de lo común comparando con las 200 muestras.

La determinación del gradiente es un buen método ya que el resultado de buscar los puntos dispersos mejoró al eliminar este ruido de fondo, teniendo un análisis de puntos más sencillo para ubicar los centros de cada uno.

Por su parte detectar mediante reconocimiento automático resultó una buena opción para tener los datos de conversión ya que los caracteres son legibles a la detección no sufren de ruido o interferencias de imagen, de misma manera al no tener este ruido en la escala la medición de esta de píxel a píxel con distancia euclíadiana se mantiene precisa.

Una vez que se tienen los centros de los puntos así como el del haz directo fue sencillo determinar la distancia euclíadiana entre cada uno para posteriormente dividirlo entre la distancia de la escala y realizar su conversión según los caracteres detectados por reconocimiento automático dando como resultado una distancia ($d\text{\AA}$) a escala nanométrica, lo cual lo convierte en una medida comparable a las distancias interplanares de lo reportado en tarjetas DRX y PTCLab, lo obtenido dependerá mucho de la precisión que se le asigne como en los resultados mencionados (sección 5.6 tablas 5.10 y 5.11) ya que de esto será la cantidad de puntos que se encuentren en la imagen a indexar.

6.1 CONTRIBUCIONES

Pendiente de revisar con el Dr. Virgilio el Viernes 20 de mayo. Un procesamiento nuevo de detección de centro del haz, automatización 100 % el análisis de la difracción sin intervención del usuario, comparativa con tarjetas reportadas semiautomáticas ya que se deben descargar las tarjetas e ingresarlas al código, análisis más rápido del difractograma.

6.2 TRABAJO A FUTURO

Pendiente de revisar con el Dr. Virgilio el Viernes 20 de mayo.....Tentativo

Como trabajo a futuro se espera primeramente ampliar la lectura de difracciones a que pueda analizar gran variedad de materiales monocristalinos así como policristalinos y lograr tener una aplicación ejecutable del programa más sencilla de manejar.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ioannou D., Huda W. & Laine A. *Circle recognition through a 2D Hough Transform and radius histogramming*, volume 17. Elsevier, 1999. doi: 10.1016/S0262-8856(98)00090-0.
- [2] Kay A. *Tesseract: an open-source optical character recognition engine*, volume 2007. Belltown Media Houston, TX, 2007.
- [3] Klinger M. & Jäger A. *Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers*, volume 48. International Union of Crystallography, 2015. doi: 10.1107/S1600576715017252.
- [4] FLUOROUS Benzylation D. & PROTECTING. sigma-aldrich. com, 2016.
- [5] Chang Y., Hsieh C., Chang K., Ringgaard M. & Lin C. *Training and testing low-degree polynomial data mappings via linear SVM.*, volume 11. Journal of Machine Learning Research, 2010.
- [6] Hammond C. *The basics of crystallography and diffraction*, volume 21. International Union of Crystal, 2015. ISBN 9780199546459.
- [7] Williams D. & Carter C. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, volume 5. Springer Science & Business Media, 1999. ISBN 9780387765006.

- [8] Ciidot. Centro de innovación, investigación y desarrollo en ingeniería y tecnología. <http://ciidot.uanl.mx/>, 2022. Consultado: 2021-10-05.
- [9] Intel Corporation. Opencv. <https://docs.opencv.org/4.x/>, 2022. Consultado: 2021-11-21.
- [10] Ashcroft N. & Mermin D. *Solid state physics*, volume 1. Brooks Cole, 1976. ISBN 9780030839931.
- [11] Charles R., Jarrod M., Gommers R., Virtanen P. & Cournapeau D. *Array programming with NumPy*, volume 585. Springer Science and Business Media LLC, 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2649-2.
- [12] Coleman S., Sichani M. & Spearot D. *A computational algorithm to produce virtual X-ray and electron diffraction patterns from atomistic simulations*, volume 66. Springer, 2014. doi: 10.1007/s11837-013-0829-3.
- [13] Jacobs D. *Image gradients*, volume 426. Class Notes for CMSC, 2005.
- [14] Samaniego E. Perfil de github. <https://github.com/edson-samaniego/Electron-Diffraction>, 2022.
- [15] Bendersky A. & Gayle F. *Electron diffraction using transmission electron microscopy*, volume 106. National Institute of Standards and Technology, 2001. doi: 10.6028/jres.106.051.
- [16] Bradski G. *The OpenCV Library*. Miller Freeman Inc., 2000. ISBN 9780596516130.
- [17] Rossum G. Python. <https://www.python.org/>, 2022. Consultado: 2021-10-02.
- [18] Weiße A., Wellein G., Alvermann A. & Fehske H. *The kernel polynomial method*, volume 78. APS, 2006. doi: 10.1103/RevModPhys.78.275.

- [19] Chopra I. *The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?*, volume 59. Oxford University Press, 2007. doi: 10.1093/jac/dkm006.
- [20] Blinn J. *What is a pixel?*, volume 25. IEEE, 2005. doi: 10.1109/MCG.2005.119.
- [21] Cowley J. *Diffraction physics*, volume 3. Elsevier Science B.V, 1995. ISBN 9780444822185.
- [22] Cuevas E., Díaz M. & Camarena J. *Tratamiento de imágenes con MATLAB*, volume 1. Marcombo, 2018. ISBN 9786076229286.
- [23] Fernández J. Real academia española. <https://www.rae.es/>, 2022. Consultado: 2021-11-17.
- [24] Tsai Y., Pan Y., & Kuo J. *Polynomial fitting method of background correction for electron backscatter diffraction patterns*, volume 12. Nature Publishing Group, 2022. doi: 10.1038/s41598-021-04407-0.
- [25] Yuen H., Princen J., Illingworth J. & Kittler J. *Comparative study of Hough transform methods for circle finding*, volume 8. Elsevier, 1990. doi: 10.1016/0262-8856(90)90059-E.
- [26] Shi H. & Luo M. *ePDF tools, a processing and analysis package of the atomic pair distribution function for electron diffraction*, volume 238. Elsevier, 2019. doi: 10.1016/j.cpc.2018.11.019.
- [27] Wu C., Reynolds W. & Murayama M. *A software tool for automatic analysis of selected area diffraction patterns within Digital MicrographTM*, volume 112. Elsevier, 2012. doi: 10.1016/j.ultramic.2011.09.013.
- [28] Dorcet V., Larose X., Fermin C., Bissey M. & Boullay P. *EXTRAX: an ImageJ*

- plug-in for electron diffraction intensity extraction*, volume 43. International Union of Crystallography, 2010. doi: 10.1107/S0021889809049267.
- [29] Gómez P. *Nanocompósitos de partículas metálicas y cerámicas en polímeros semiconductores*. PhD thesis, UANL-FIME, 2016.
- [30] Janecek M. & Kral R. *Modern electron microscopy in physical and life sciences*, volume 2. Books on Demand, 2016. ISBN 9789535122524.
- [31] Smith R. *An overview of the Tesseract OCR engine*, volume 2. IEEE, 2007. doi: 10.1109/ICDAR.2007.4376991.
- [32] Johnson S. *On Digital Photography*, volume 35. O'Reilly, 2006. ISBN 9780596523701.
- [33] Zou X., Sukharev Y. & Hovmöller S. *ELD a computer program system for extracting intensities from electron diffraction patterns*, volume 49. Elsevier, 1993. doi: 10.1016/0304-3991(93)90221-i.
- [34] Kizuka T. *Atomic configuration and mechanical and electrical properties of stable gold wires of single-atom width*, volume 77. American Physical Society, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.155401.
- [35] Rappaport T. *Wireless communications: principles and practice*, volume 2. Prentice Hall PTR, 2002. ISBN 9780130422323.
- [36] Schenk A., Philippsen A., Engel A. & Walz T. *A pipeline for comprehensive and automated processing of electron diffraction data in IPLT*, volume 182. Elsevier, 2013. doi: 10.1016/j.jsb.2013.02.017.
- [37] Virtanen P., Gommers R. & Oliphant T. *SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python*, volume 17. Nature Methods, 2020. doi: 10.1038/s41592-019-0686-2.

- [38] McKinney W. *pandas: a foundational Python library for data analysis and statistics*, volume 14. Seattle, 2011.

APÉNDICE A

LIBRERÍAS UTILIZADAS

A.1 PANDAS

La librería de Pandas tiene como principal objetivo unificar el análisis de datos entre Python (lenguaje de computación científica) y las plataformas estadísticas o conjuntos de datos obtenidos de programas científicos para su análisis. Proporcionando un `DataFrame` donde los conjuntos de datos son acumulados en columnas y filas y el acceso a ellos es simplificado con sus comandos, y son utilizados para, manejar observaciones faltantes, series temporales de diferentes frecuencias, comportamientos de resultados, entre otros [38].

A.2 NUMPY

Numpy trabaja las series de datos como arreglos que proporciona una sintaxis potente, compacta y expresiva para acceder y manipular los datos en vectores y matrices de distintas dimensiones y permite una amplia variedad de computación científica. Esta librería es de las principales y más utilizadas por Python y tiene un

papel esencial en análisis de investigación.

Esta herramientas esta compuesta o combina la programación de matrices, el rendimiento del lenguaje **C** y la facilidad y versatilidad de **Python** [11].

A.3 SCIPY

Scipy es una biblioteca de Python de código abierto que maneja algoritmos matemáticos, rutinas numéricas así como algoritmos para optimización, integración, ecuaciones etc. Aunado a estas características proporciona bloques de construcción fundamentales para modelar y resolver problemas científicos.

Parte importante de este modulo de herramientas es el manejo de señales e imágenes en donde se pueden ubicar variaciones en los comportamientos, ruido en las gráficas o picos de señales entre otras tareas para ingeniería y ciencias. La estructura de datos básica consiste en un vector multidimensional proporcionado por **Numpy** que además proporciona funciones para el álgebra lineal, la generación de números aleatorios y la transformada de Fourier [37].

A.4 OPENCv

La librería de **OpenCv** se desarrolla con el fin de ser una herramienta de visión artificial de código abierto para múltiples interfaces como lo son **Ruby**, **Matlab**, **Python** entre otros lenguajes.

Se diseña para la eficiencia computacional y aplicaciones en tiempo real. Es desarrollado en C, optimizado y puede aprovechar los procesadores multinúcleo. Como objetivo de la librería es proporcionar una infraestructura fácil de usar para

el campo de la visión artificial y procesamiento de imágenes y ayuda a la comunidad de desarrollo de software a crear aplicaciones con facilidad, contiene mas de 500 funciones aplicables a distintas áreas de la visión incluido a detección de formas, imágenes médicas, seguridad y robótica, siendo una librería multifuncional en el ámbito de la visión [16].

APÉNDICE B

OTRO APÉNDICE COMPLEMENTARIO

Revisar que partes de código agregar, de igual forma ya se menciona la referencia a github.

B.1 DETECCIÓN DE HAZ CENTRAL

```
1 # Threshold segun el rango de intensidad
2 imorig = cv2.cvtColor(imorig, cv2.COLOR_BGR2RGB)
3 ret, imorig= cv2.threshold(imorig, R, 255, cv2.THRESH_BINARY_INV)
4 # MEDIAN BLUR
5 median = cv2.medianBlur(gray, 9)
6 # ruido gaussiano
7 blur = cv2.GaussianBlur(median,(11,11), 0)
8 # canny contorno
9 canny= cv2.Canny(blur,30,150,3)
10 # DILATED
11 kernel = cv2.getStructuringElement(cv2.MORPH_ELLIPSE,(9,9))
12 dilated = cv2.dilate(canny, kernel)
13 # Deteccion contornos
```

```

14 (cnt, hierarchy)= cv2.findContours(dilated, cv2.RETR_EXTERNAL ,cv2.
15     CHAIN_APPROX_NONE)
16 rgb = cv2.cvtColor(dilated, cv2.COLOR_BGR2RGB)
17 cv2.drawContours(rgb,cnt, -1, verde, 2)

```

Listing B.1: Filtros para contorno central.

B.1.1 CIRCULO DE HOUGH

```

1 try:
2
3     antes = time()
4
5     circles = cv2.HoughCircles(cen_circ, cv2.HOUGH_GRADIENT,1,1200,
6                                 param1=100, param2=10, minRadius=rmin, maxRadius=rmax)
7
8     circles = np.uint16(np.around(circles))
9
10    rojo=(255,0,0)
11
12    azul=(0,0,255)
13
14    cimg = cv2.cvtColor(cen_circ, cv2.COLOR_GRAY2BGR)
15
16    for i in circles[0,:]:
17
18        cv2.circle(cimg,(i[0],i[1]),i[2],verde,1)
19        cv2.circle(cimg,(i[0],i[1]),2,rojo,-1)
20
21    cen_x=circles[0][0][0]
22
23    cen_y=circles[0][0][1]
24
25    pix_cen= (cen_y, cen_x)
26
27    cimg[pix_cen]= azul
28
29    Tiempo= (time() - antes)
30
31 except TypeError:
32
33     pix_cen=(0,0)

```

Listing B.2: Búsqueda de circunferencia.

B.2 CREACIÓN DE GRADIENTE.

Listing B.3: Regresión polinomial

B.2.1 PICOS EN LA CURVA.

Listing B.4: Función de `Find peaks`.

B.2.2 DIBUJAR GRADIENTE.

Listing B.5: Circunferencias de cada intensidad.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Edson Edgardo Samaniego Pantoja

Candidato para obtener el grado de
Maestría en Ciencias de la Ingeniería
con Orientación en Nanotecnología

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

Tesis:

PROCESAMIENTO DE IMAGEN DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE
ELECTRONES

Nací el 22 de octubre de 1997 en la ciudad de Nuevo Laredo, Tamaulipas; mis padres son Enrique Samaniego y Gloria Pantoja. En 2019 egresé como Ingeniero en Mecatrónica en el Instituto Tecnológico de Nuevo Laredo.