

Universidad Autónoma de Baja California
Instituto de Ingeniería
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**ANÁLISIS DE IMAGEN Y MINERÍA DE
DATOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE
NANOTUBOS DE TiO_2 VERTICALMENTE
ALINEADOS**

Tesis que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta

JESÚS CARO GUTIÉRREZ

Director de Tesis:

DR. FÉLIX FERNANDO GONZÁLEZ NAVARRO

Dedicatorias

A Dios por darme la oportunidad de existir.

A mi familia por apoyarme en cada momento.

A mi pareja por ayudarme a ser mejor persona.

A mis maestros por compartir sus conocimientos.

A mis amigos por su compañía en esta experiencia.

Reconocimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por el apoyo brindado para realizar mis estudios de posgrado.

Al Instituto de Ingeniería que abrió sus puertas y prestó sus instalaciones para que pudiera realizar este trabajo de investigación.

A mi director de tesis el Dr. Félix F. González Navarro y a mi codirector el Dr. Mario A. Curiel Álvarez por su guía y apoyo en todo momento durante mi formación.

Resumen

Hoy en día, el desarrollo de nuevas tecnologías depende fuertemente del estudio de nanomateriales, como los nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados, que son ampliamente utilizados en diferentes campos de la industria. Las propiedades físicas de estos materiales dependen de las características de los nanotubos, por esta razón deben ser medidas con precisión. La medición de estas características es realizada por un nanotecnólogo usando imágenes obtenidas por técnicas como la microscopía electrónica de barrido, sin embargo, este proceso es realizado principalmente de forma manual. Cuando es necesaria la caracterización de una gran muestra de imágenes, el proceso puede consumir mucho tiempo, ser subjetivo y proporcionar mediciones poco representativas. Este trabajo de investigación propone una metodología para la caracterización de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados mediante análisis de imagen y minería de datos elipsométricos. Los resultados obtenidos mostraron que el análisis de imagen funciona sólo en condiciones de buena calidad, pero no en situaciones de bajo contraste y ruido. Por otra parte, la minería de datos proporciona un modelo capaz de predecir el diámetro promedio de los nanotubos con un error de predicción muy bajo, incluso inferior al manejado en la literatura; además de presentar resultados prometedores en la estimación de su longitud.

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Planteamiento del problema	2
1.2	Objetivo general	4
1.2.1	Objetivos específicos	4
2	Marco teórico	5
2.1	Nanotubos	5
2.1.1	Nanotubos de TiO_2	5
2.1.2	Propiedades y aplicaciones	6
2.2	Microscopio electrónico de barrido	6
2.2.1	Principios de trabajo	7
2.2.2	Interacción electrones-muestra	8
2.2.3	Adquisición de imagen	8
2.2.4	Caracterización de nanotubos	8
2.3	Análisis de imagen	9
2.3.1	Restauración de imagen MEB	9
2.3.2	Segmentación de nanotubos	17
2.3.3	Extracción de características	21
2.3.4	Validación	25
2.3.5	Caracterización de NOTVA	26
2.4	Elipsometría	27
2.4.1	Mediciones elipsométricas	28
2.4.2	Funcionamiento	29
2.4.3	Análisis de datos	30
2.5	Minería de datos	30

2.5.1	Definición del problema	31
2.5.2	Recolección de datos	31
2.5.3	Preprocesamiento de datos	32
2.5.4	Modelación	33
2.5.5	Evaluación	36
3	Materiales y métodos	37
3.1	Descripción de los datos	37
3.2	Software y hardware	39
3.3	Metodologías	39
4	Resultados y discusión	43
5	Conclusiones	55
A	Implementación de metodología	57
A.1	Análisis de imagen	57
A.1.1	Filtrado de la mediana adaptativo	57
A.1.2	Filtrado de Wiener	58
A.1.3	Agrupamiento k-medias	59
A.2	Minería de datos	64
A.2.1	Eliminación hacia atrás	64
A.2.2	Principal	66
	Referencias	73

Lista de figuras

1.1	Ejemplos de imagen MEB. Nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados para caracterización.	2
1.2	Caracterización de NOTVA por medio de rutinas semiautomáticas en imágenes MEB.	3
2.1	Clasificación de nanomateriales según el tamaño de sus dimensiones.	6
2.2	Construcción básica del MEB (a) y emisión de señales a partir de la muestra (b).	7
2.3	Proceso de análisis de imagen. Etapas del análisis de imagen para la caracterización de NOTVA.	9
2.4	Restauración de imagen. Modelo del proceso de restauración de imagen MEB.	10
2.5	Filtrado de la moda. Ejemplo del filtrado de la moda sobre una matriz.	12
2.6	Filtros de dominio espacial. (a) Imagen original de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados, (b) imagen degradada por ruido sal y pimienta, (c) resultado de un filtrado de la mediana de 9×9 y (d) resultado de un filtrado de la mediana adaptativo con un tamaño máximo de vecindario de 9×9	14
2.7	Filtros del dominio de la frecuencia. (a) Imagen original de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados con capa protectora de Pt, (b) imagen degradada por desenfoque de movimiento, (c) resultado del filtrado inverso y (d) resultado del filtrado de Wiener.	16

LISTA DE FIGURAS

2.8	Métodos de segmentación. (a) Imagen original de una sección transversal de nanotubos de TiO_2 , (b) segmentación verdadera, (c) resultados de segmentación por umbralización, (d) crecimiento de regiones, (e) división y fusión de regiones y (f) agrupamiento k-medias.	21
2.9	Etiquetado de componentes conectados. (a) Imagen binaria con tres objetos y (b) resultado del algoritmo de etiquetado.	22
2.10	Detección de parámetros. (a) Imagen original, (b) detección de paredes de tubo, (c) detección de objetos no tubo y (d) todos los objetos detectados. Fuente: Petrová <i>et al.</i> (2012)	27
2.11	Herramienta para análisis de imagen. (a) Imagen MEB de un andamio tubular, (b) su segmentación después de usar ImageJ y (c) tabla de resultados enumerando algunas características extraídas. Fuente: Haeri & Haeri (2015)	28
2.12	Modelo de medición elipsométrica.	29
2.13	Configuración básica de un elipsómetro.	30
2.14	Etapas del proceso de minería de datos.	31
3.1	Base de datos de 4 imágenes MEB de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados.	38
3.2	Ejemplo de archivo de parámetros elipsométricos.	38
3.3	Metodología seguida en el proceso de análisis de imagen.	39
3.4	Metodología seguida en el proceso de minería de datos.	40
3.5	Matriz de datos para minería.	41
4.1	Resultados de la etapa de restauración de imagen MEB.	44
4.2	Resultados de la etapa de segmentación de nanotubos.	45
4.3	Porcentajes de características por medición y ángulo de incidencia.	50
4.4	Predicción del diámetro promedio de técnicas de modelado.	51
4.5	Regresión lineal entre diámetros reales y predichos.	52
4.6	Predicción de la longitud promedio de técnicas de modelado.	53
4.7	Error cuadrático medio versus número de características.	54

Lista de tablas

2.1	Resultados obtenidos con el sistema presentado. Fuente: <i>Petrová et al. (2012)</i>	27
3.1	Parámetros óptimos de las técnicas de modelado.	41
4.1	Resultados de la etapa de extracción de características.	46
4.2	Características seleccionadas usando eliminación hacia atrás.	49
4.3	ECM de las técnicas de modelado en una validación cruzada.	51

Capítulo 1

Introducción

Los avances tecnológicos dependen en gran medida de la selección y el uso de materiales específicos, por ejemplo, el uso del acero en la primera y segunda revolución industrial y el empleo del silicio en aplicaciones electrónicas. El estudio de los materiales adecuados para el desarrollo de nuevas tecnologías originó la creación de campos como la ciencia e ingeniería de materiales, cuyo objetivo es el conocimiento de la estructura interna de los materiales, la relación de esta con sus propiedades, diseño y aplicación (Hummel, 2004).

Actualmente esta ciencia presta una atención especial a los nanomateriales, como los nanotubos, y particularmente a los de TiO_2 verticalmente alineados (NOTVA). Debido a sus propiedades, estos se utilizan en aplicaciones biomédicas, fotoquímicas, eléctricas y ambientales (Roy *et al.*, 2011). Las propiedades de los NOTVA dependen en gran medida de su tamaño y forma, por ejemplo, sus diámetros tienen un gran efecto en las propiedades físicas. Por esta razón, sus características deben ser medidas con precisión (Iwasaki *et al.*, 2011a).

Existen diferentes técnicas para estudiar NOTVA, entre ellas se encuentra la microscopía. Esta usa microscopios ópticos, electrónicos de barrido (MEB) y de fuerza atómica para hacer visibles estas estructuras (Figura 1.1). La adquisición de imágenes es llevada a cabo mediante cámaras digitales conectadas a microscopios que han aumentado su calidad y reducido costos en los últimos años. Esto aunado al desarrollo de computadoras cada vez más potentes, ha generado

1.1 Planteamiento del problema

un gran interés en el análisis de imagen para la extracción automática de características. Por ejemplo, contar nanotubos en una imagen, calcular sus diámetros y longitudes.

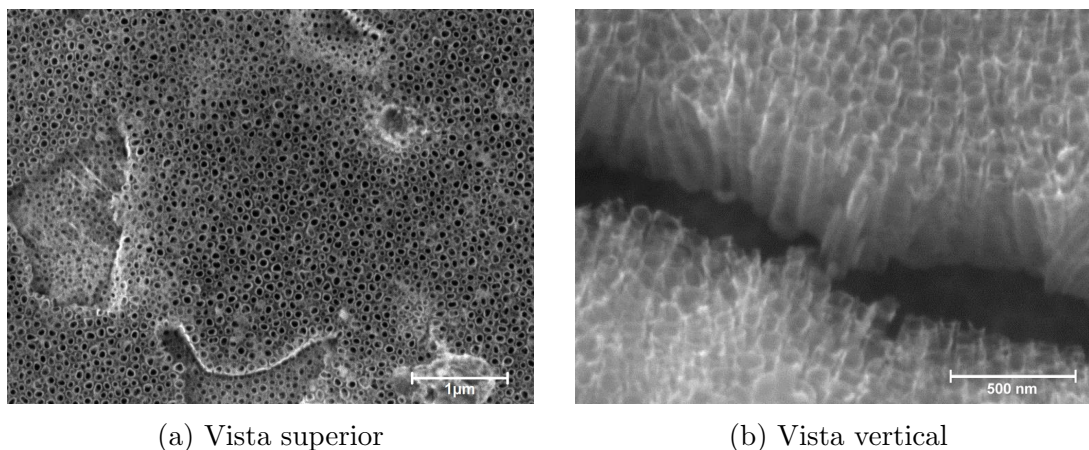
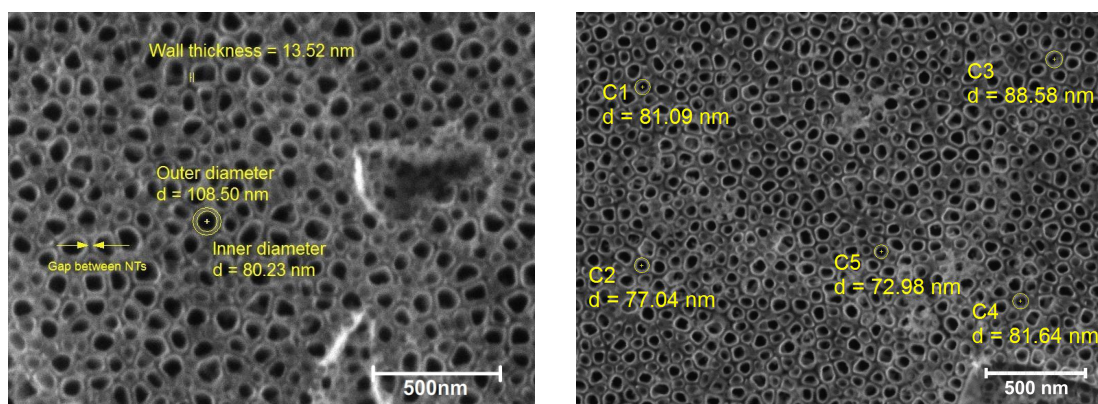


Figura 1.1: Ejemplos de imagen MEB. Nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados para caracterización.

1.1 Planteamiento del problema

La caracterización de NOTVA es realizada tradicionalmente mediante rutinas semiautomáticas que trabajan sobre imágenes MEB en la computadora, lo cual trae ciertas desventajas. Contar estas estructuras manualmente es una actividad que puede consumir mucho tiempo, limitando así el número de imágenes que pueden ser analizadas. También, la medición de otras características como el diámetro y la longitud podría no ser representativa porque sólo se considera una fracción de los nanotubos para su cálculo (Figura 1.2). Además, ya que la caracterización de imágenes es llevada a cabo por observadores humanos, el proceso está expuesto a subjetividad y podría presentar variabilidad en las mediciones si se realiza por diferentes personas o incluso por el mismo especialista (Niemisto, 2006). Finalmente, y en adición a lo anterior, el uso prolongado del MEB puede dañar las muestras y generar nuevos costos.

1.1 Planteamiento del problema



(a) Medición de varias características

(b) Medición de diámetro

Figura 1.2: Caracterización de NOTVA por medio de rutinas semiautomáticas en imágenes MEB.

Estas desventajas han llevado a los investigadores a buscar métodos complementarios y alternativos de caracterización, como el análisis de imagen mencionado previamente y la elipsometría. Esta última es una técnica para determinar principalmente el grosor de películas delgadas y constantes ópticas. Sin embargo, también es aplicada a otras características de los materiales porque es no destructiva, altamente precisa y muy sensible (Kohli, 2012). La elipsometría proporciona una enorme cantidad de mediciones que pueden ser analizadas con minería de datos para construir modelos que predigan las propiedades de los NOTVA.

El análisis de imagen MEB y la minería de datos elipsométricos tienen el potencial para superar las desventajas mencionadas anteriormente. En primer lugar, son realizados utilizando recursos de computadora, lo cual reduce el tiempo y el esfuerzo necesarios para la caracterización de NOTVA. En segundo lugar, no requieren la intervención de un observador; por lo tanto, resuelven el problema de la subjetividad porque se usan los mismos parámetros y algoritmos en cada imagen. Y en tercer lugar, pueden ayudar a crear herramientas versátiles para trabajar en imágenes adquiridas por cualquier microscopio, no como los programas especializados que existen actualmente.

1.2 Objetivo general

Desarrollar una metodología para la caracterización de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados mediante análisis de imagen MEB y minería de datos elipsométricos.

1.2.1 Objetivos específicos

1. Crear un conjunto de imágenes de NOTVA y datos elipsométricos para evaluar las diferentes etapas de la metodología utilizando MEB y elipsometría.
2. Identificar las causas de ruido en los procesos de adquisición de imagen MEB y datos elipsométricos que afectan la caracterización de NOTVA y proponer técnicas para atenuarlo.
3. Comparar cuantitativamente métodos de segmentación de NOTVA y modelación de datos elipsométricos para seleccionar los mejores en la metodología.
4. Calcular características simples y derivadas de los NOTVA como: conteo, área interna, diámetro, longitud, densidad y distancia entre nanotubos.
5. Evaluar que la caracterización de NOTVA sea aceptable usando imágenes MEB de referencia y con base en un error de tolerancia definido por expertos.

El resto de la tesis está organizado como sigue: en el capítulo 2, se desarrolla el marco teórico que fundamenta este trabajo de investigación; en el capítulo 3, se describen los materiales y métodos utilizados en la experimentación; en el capítulo 4, se muestran los resultados y su discusión; y finalmente, en el capítulo 5, se presentan las conclusiones y el trabajo futuro.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo, se desarrollan los conceptos que sustentan esta tesis, los cuales están estructurados en cinco temas: nanotubos, microscopio electrónico de barrido, análisis de imagen, elipsometría y minería de datos. En el primer tema, se presentan los nanotubos de TiO_2 , sus propiedades y aplicaciones. En el segundo, los principios de trabajo del microscopio y la caracterización de nanotubos. En el tercero, las etapas del proceso de análisis de imagen. En el cuarto, el funcionamiento del elipsómetro y el análisis de sus datos. Y en el quinto, las etapas del proceso de minería de datos.

2.1 Nanotubos

Los nanomateriales se clasifican según el número de dimensiones mayores a los cien nanómetros (Figura 2.1). De acuerdo con esta clasificación, los nanotubos son estructuras de una dimensión (1D) huecas y de forma cilíndrica, cuyos diámetros y longitudes son del orden de los nanómetros; sus propiedades y aplicaciones dependen de los compuestos utilizados para su fabricación.

2.1.1 Nanotubos de TiO_2

Los nanotubos de TiO_2 han sido una de las estructuras más estudiadas por las ciencias e ingeniería de los materiales. En 1999, se demostró la posibilidad de hacerlos crecer verticalmente alineados (NOTVA), esto mediante una anodización electroquímica de una hoja de metal de titanio. Este descubrimiento

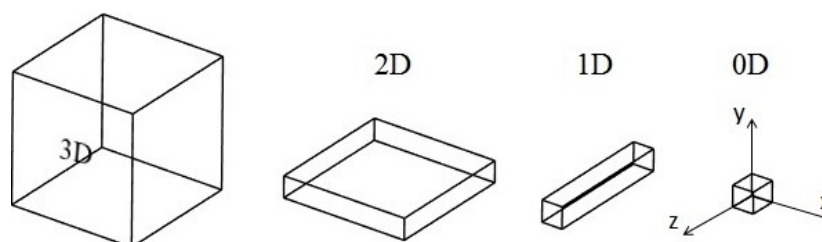


Figura 2.1: Clasificación de nanomateriales según el tamaño de sus dimensiones.

estimuló diversas actividades de investigación enfocadas al crecimiento, modificación, propiedades y aplicaciones de estas nanoestructuras unidimensionales (Roy *et al.*, 2011).

2.1.2 Propiedades y aplicaciones

Algunas de las propiedades más relevantes de los NOTVA son su estructura cristalina natural, buena conductividad eléctrica y transmisividad óptica, alta reactividad y biocompatibilidad excepcional. El aprovechamiento de estas propiedades permite una gran variedad de aplicaciones, tales como fotocatalisis, celdas solares, dispositivos electrocrómicos, interacción celular y recubrimientos biomédicos, suministro de medicamentos y liberación de cargas útiles, entre otras (Rao & Nath, 2003).

2.2 Microscopio electrónico de barrido

Desde que se comercializó por primera vez el microscopio electrónico de barrido (MEB), hace aproximadamente 40 años, la caracterización de materiales ha mostrado un progreso notable. Hoy en día, se están utilizando varios tipos de MEB cuyo rendimiento y funciones son muy diferentes, aún así, el uso general es obtener imágenes de alta magnificación de muestras conductoras en diferentes áreas de la ciencia e industria. Sin embargo, los nuevos avances tecnológicos ya permiten obtener imágenes de materiales no conductores, así como también utilizar el MEB como técnica de caracterización y fabricación.

2.2.1 Principios de trabajo

Para poder utilizar un MEB, es importante conocer sus características, además de comprender las razones del contraste de sus imágenes. Este microscopio es usado para la observación de superficies de muestras. Cuando la muestra se irradia con un haz de electrones fino (sonda de electrones), se emiten un tipo de electrones llamados secundarios desde la superficie de la muestra. La topografía de las superficies puede ser observada mediante el escaneo (en dos dimensiones) de la sonda de electrones sobre la superficie y la adquisición de una imagen formada a partir de los electrones secundarios detectados (Ltd, 2009).

Para construir un MEB básicamente se requiere un sistema de lentes para producir la sonda de electrones, una plataforma para colocar la muestra, un detector de electrones secundarios, un monitor para visualizar la imagen y un sistema operativo para realizar diversas operaciones (Figura 2.2a). Otros componentes son necesarios, pero pueden variar debido al diseño y a las aplicaciones.

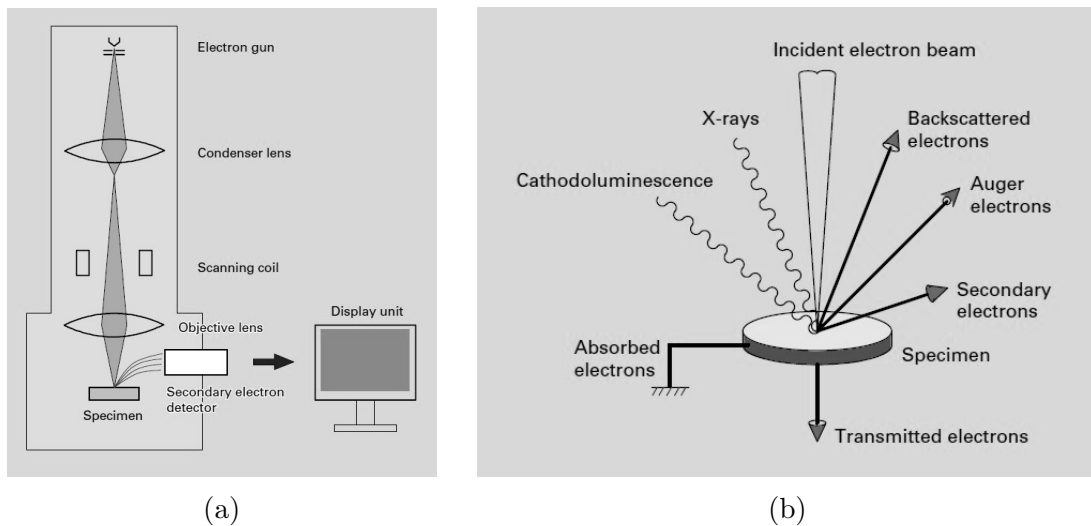


Figura 2.2: Construcción básica del MEB (a) y emisión de señales a partir de la muestra (b).

2.2.2 Interacción electrones-muestra

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra varias señales son emitidas a partir de esta, las cuales son utilizadas por el MEB para observar y analizar las superficies (Figura 2.2b). Esta emisión de señales depende de la energía del haz, el número atómico de los elementos que componen la muestra y la densidad de los átomos constituyentes. Entre estas señales se encuentran los electrones secundarios, unos de los más utilizados para la adquisición de imágenes en las ciencias de los materiales. Estos son producidos por la emisión de los electrones de valencia de los átomos que constituyen la muestra, poseen muy poca energía y son muy sensitivos a la superficie; razón por la que se usan para examinar la topografía.

2.2.3 Adquisición de imagen

Cuando los electrones secundarios son emitidos desde la muestra, estos son atraídos usando un voltaje alto hacia un detector que convierte su impacto en luz. Posteriormente, esta luz es dirigida a un fotomultiplicador y convertida a electrones. Finalmente, estos electrones son amplificados a una señal eléctrica que es transferida a un monitor. Variaciones de brillo que dependen del número de electrones secundarios aparecen en el monitor, formando así una imagen MEB que puede ser almacenada en algún formato digital (Figura 1.1).

2.2.4 Caracterización de nanotubos

Para la caracterización de una muestra de nanotubos, es necesario obtener una imagen enfocada de esta utilizando el MEB, en la que se aprecien bien los bordes y haya un óptimo contraste. Lo anterior es muy importante al realizar mediciones, porque si se trabaja sobre una imagen desenfocada, los datos obtenidos podrían ser imprecisos. Una vez obtenida la imagen, se estiman características simples y derivadas de los nanotubos como: conteo, área interna, diámetro, longitud, densidad y distancia entre nanotubos (Figura 1.2a) (Zhang *et al.*, 2008). Algunas de estas características son medidas con herramientas de aplicación general que vienen con el MEB, sin embargo, estas tienen un bajo rendimiento en

tareas específicas. Para superar esta problemática, es necesario desarrollar nuevos procedimientos utilizando técnicas como el análisis de imagen.

2.3 Análisis de imagen

El proceso de análisis de imagen para la caracterización de NOTVA implica la extracción de información útil a partir de una base de datos de imágenes MEB por medio de métodos automáticos (Figura 2.3). De acuerdo con la literatura, para lograr esto, se podría seguir una serie de etapas principales como: restauración de imagen MEB, segmentación de nanotubos, extracción de características, validación y análisis de datos. Algunas de estas etapas se describen a detalle a continuación. Un buen ejemplo del análisis de imagen para caracterizar nanotubos puede ser visto en [Gommes *et al.* \(2003\)](#).

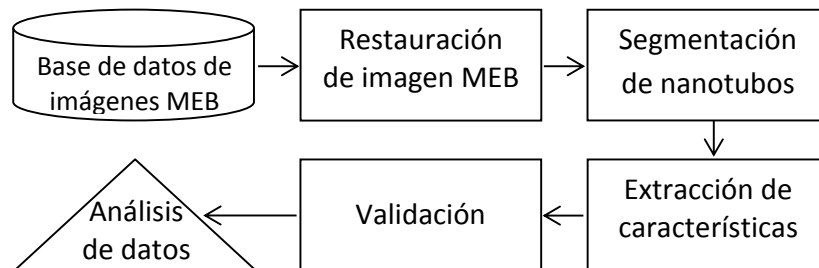


Figura 2.3: Proceso de análisis de imagen. Etapas del análisis de imagen para la caracterización de NOTVA.

2.3.1 Restauración de imagen MEB

El objetivo principal de las técnicas de restauración es recuperar una imagen MEB de nanotubos que ha sido degradada. Para lograr esto, es necesario conocer el fenómeno de degradación que produjo ese resultado. Las fuentes principales de degradación en imágenes MEB son generadas durante el proceso de adquisición, el cual es afectado por una variedad de factores tales como: influencias externas, la fluctuación de temperatura del lugar y las vibraciones mecánicas; calidad del equipo, defectos y mal funcionamiento de los elementos de sensado; y operación,

la falta de experiencia del operador y preparaciones inadecuadas de la muestra. Los factores mencionados anteriormente son atribuidos a los siguientes tipos de alteraciones de imagen: ruido, desenfoque, mala calidad, bajo contraste, entre otros.

Prácticamente, las técnicas de restauración intentan modelar la degradación y aplicar el proceso inverso para recuperar una imagen original de nanotubos con buena calidad. De acuerdo a [Gonzalez & Woods \(2008\)](#) este proceso de restauración puede ser modelado como en la Figura 2.4, una imagen MEB de entrada $f(x, y)$ es modificada por una función de degradación H y ruido aditivo $\eta(x, y)$ para producir una imagen degradada $g(x, y)$. Con algún conocimiento sobre la función de degradación y el ruido aditivo, se puede crear un filtro de restauración y aplicarlo sobre la imagen degradada para obtener una aproximación $\hat{f}(x, y)$, la cual debería ser lo más cercano posible a la imagen original.

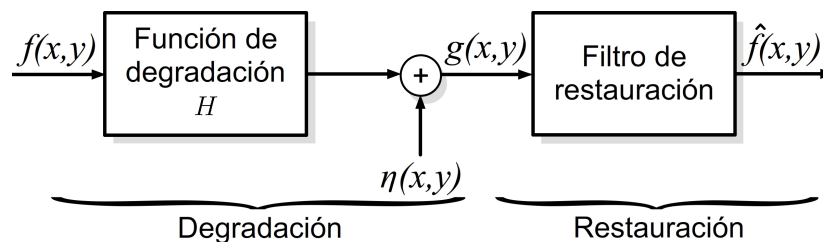


Figura 2.4: Restauración de imagen. Modelo del proceso de restauración de imagen MEB.

Existen dos tipos de técnicas de restauración de imagen MEB, algunas trabajan en el dominio espacial y otras en el dominio de la frecuencia. Las primeras trabajan directamente sobre los píxeles de la imagen y son aplicables cuando la degradación es ruido aditivo producido por un proceso aleatorio en el microscopio, y las otras operan sobre la transformada de Fourier de la imagen y son elegidas para trabajar con degradaciones como el desenfoque de imagen debido a la falta de resolución. A continuación se detallan algunas de estas técnicas, así como también los resultados generados al aplicarlas sobre imágenes degradadas

de NOTVA. Para el dominio espacial, se presentan los filtros estadísticos y adaptativos; y para el dominio de la frecuencia, el filtrado inverso y el filtrado de Wiener.

Filtrado lineal

Estos filtros transforman el valor de un píxel en la imagen ruidosa tomando en cuenta los valores de sus píxeles vecinos. Esta transformación es llevada a cabo mediante operaciones estadísticas como los filtrados de la media, mediana y moda. En el caso del filtrado de la media, la técnica es aplicada directamente en el dominio espacial, la cual, dada una imagen MEB ruidosa $g(x, y)$ obtiene una imagen filtrada $\hat{f}(x, y)$ cuyos valores para cada píxel son calculados promediando valores de píxel de vecindarios en la imagen ruidosa. Esta operación puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$\hat{f}(x, y) = \frac{1}{mn} \sum_{(s,t) \in S_{xy}} g(s, t) \quad (2.1)$$

donde S_{xy} es el conjunto de coordenadas en un vecindario de tamaño $m \times n$, centrado en el punto (x, y) . Para los otros filtros, los valores de los píxeles de la imagen filtrada se calculan obteniendo la mediana y la moda de vecindarios en la imagen ruidosa. El siguiente ejemplo sirve para explicar este concepto. Se tiene una región de imagen con valores de píxel 1 y 2, y hay un píxel de ruido 8 (Figura 2.5). Al aplicar un filtrado de la moda, el píxel de ruido es transformado a un valor más representativo de este vecindario, en este caso 1 porque tiene mayor frecuencia. En [Wortmann & Fatikow \(2009\)](#) se presenta un ejemplo del uso del filtrado de la mediana para remover ruido de imagen MEB.

En palabras simples, los filtros estadísticos son en realidad un suavizado de imágenes MEB para reducir o eliminar píxeles con valores muy diferentes en regiones homogéneas de la imagen como el ruido y los bordes. En el caso del ruido, el efecto deseado es la eliminación de este en la imagen; y en el caso de los bordes, el resultado es una atenuación de ellos ([Pajares & Cruz, 2003](#)).

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & \mathbf{8} & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & \mathbf{1} & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$$

Figura 2.5: Filtrado de la moda. Ejemplo del filtrado de la moda sobre una matriz.

Filtros adaptativos

Mientras los filtros estadísticos trabajan sobre imágenes independientemente del cambio de características y el ruido de una región a otra, los filtros adaptativos modifican su funcionamiento de acuerdo a información estadística de la región de filtrado (vecindario). Por esta razón, los filtros adaptativos tienen un mejor desempeño que los filtros estadísticos, mayor costo computacional y complejidad (Nath, 2013). Es importante recordar que estos filtros sólo se aplican cuando la degradación es ruido aditivo. Los filtros adaptativos se basan en dos parámetros simples de la imagen MEB, la media y la varianza. Estas medidas tienen una fuerte relación con la apariencia de la imagen, por un lado la media representa el valor del píxel promedio en una región determinada de la imagen, y por otra parte la varianza es una medida del contraste en esa región.

La operación deseada de los filtros adaptativos es transformar una imagen MEB ruidosa $g(x, y)$ en una imagen filtrada $\hat{f}(x, y)$ cercana a la imagen original cuyos valores de píxel sean calculados como sigue: si un píxel $g(x, y)$ se encuentra en un vecindario relativamente uniforme, es decir, con poco ruido, el resultado del filtrado para este píxel sería un valor cercano a su vecindario. Si hay ruido presente, se espera que la respuesta del filtro sea un promedio ponderado de los píxeles en el vecindario. Finalmente, si el píxel pertenece a los bordes de la imagen, su valor debería ser preservado para evitar el desenfoque en la imagen resultante. Según la literatura, esta operación se puede expresar como:

$$\hat{f}(x, y) = g(x, y) - \frac{\sigma_\eta^2}{\sigma_L^2} [g(x, y) - m_L] \quad (2.2)$$

donde σ_η^2 es la varianza del ruido que corrompió a la imagen original. σ_L^2 y m_L son la varianza local y la media de los píxeles del vecindario, respectivamente.

En la Figura 2.6 se puede observar una comparación entre un filtro estadístico y un filtro adaptativo. Los filtros fueron aplicados a una imagen MEB de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados con ruido simulado. Los resultados (Figura 2.6c y Figura 2.6d) muestran claramente que el filtro adaptativo tiene un mayor desempeño para reducir el ruido y resaltar los bordes de los nanotubos, y por lo tanto obtiene una mejor aproximación de la imagen original.

Filtrado inverso

Como ya se mencionó, una imagen degradada es el resultado de modificar una imagen original por una función de degradación y ruido aditivo. Los filtros vistos anteriormente, a saber, filtros estadísticos y filtros adaptativos trabajan sobre imágenes degradadas sólo por ruido aditivo. Contrario a esto, el filtrado inverso intenta restaurar imágenes corrompidas teniendo en cuenta principalmente la función de degradación y no el ruido, razón por la cual no tiene un buen desempeño en imágenes ruidosas (Sankhe & Patil, 2011). El filtrado inverso trabaja en el dominio de la frecuencia por lo que opera sobre la transformada de Fourier de la imagen MEB. Básicamente, su definición surge de la siguiente ecuación para una imagen degradada:

$$G(u, v) = H(u, v)F(u, v) + N(u, v) \quad (2.3)$$

donde si se desprecia el ruido $N(u, v)$, se puede obtener una aproximación de la transformada de la imagen original $\hat{F}(u, v)$ dividiendo la transformada de la imagen degradada $G(u, v)$ por la función de degradación $H(u, v)$:

$$\hat{F}(u, v) = \frac{G(u, v)}{H(u, v)} \quad (2.4)$$

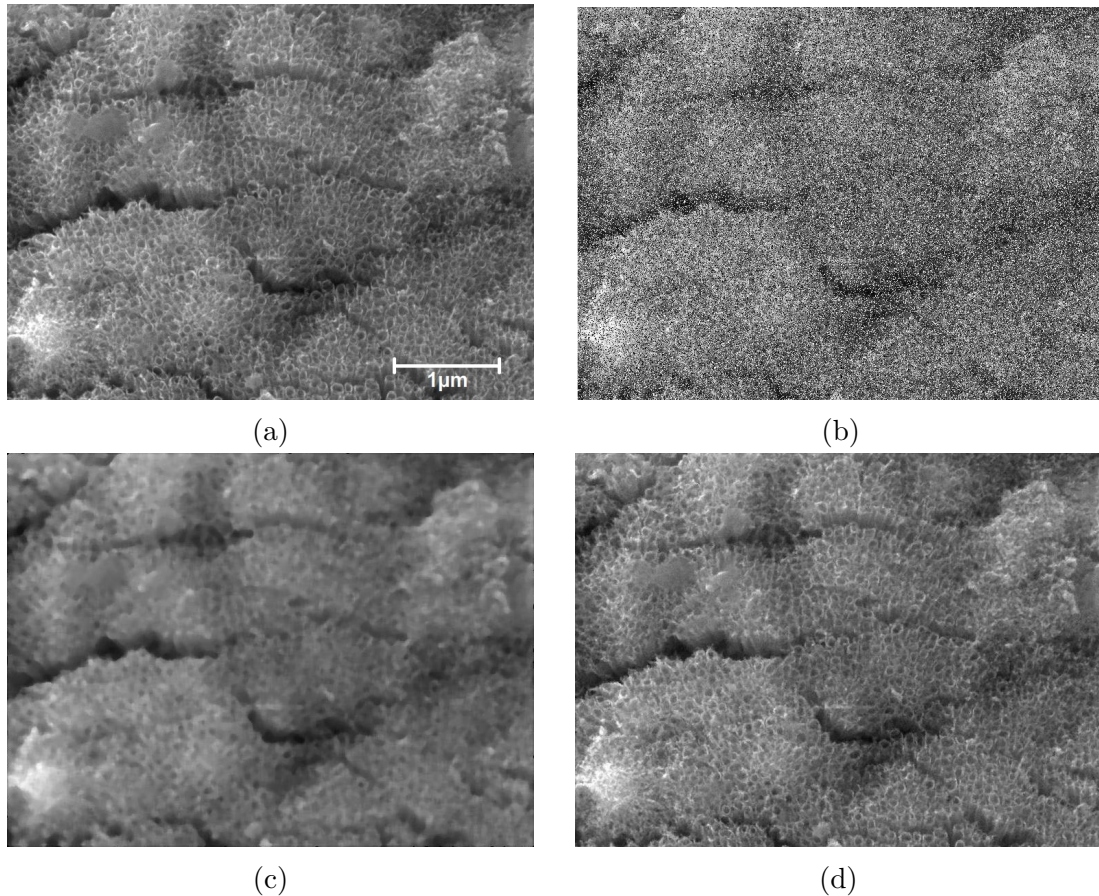


Figura 2.6: Filtros de dominio espacial. (a) Imagen original de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados, (b) imagen degradada por ruido sal y pimienta, (c) resultado de un filtrado de la mediana de 9×9 y (d) resultado de un filtrado de la mediana adaptativo con un tamaño máximo de vecindario de 9×9 .

Hay un problema con esta definición ya que se calcula una razón. Si la función de degradación tiene valores cero, puede producirse un error en el proceso y afectar la imagen filtrada. Una forma de evitar este problema es asignar valores pequeños para el filtro cuando este tiende a divergir. El filtrado inverso tiene la ventaja de requerir sólo la función de degradación, la cual puede determinarse experimentalmente. Finalmente, se recomienda usar este filtro en imágenes MEB desenfocadas con muy poco ruido para mejorar sus bordes y nitidez, en la presencia de ruido es mejor un filtrado de Wiener.

Filtrado de Wiener

A diferencia del filtrado inverso, el filtrado de Wiener toma en cuenta tanto la función de degradación como información estadística del ruido al intentar restaurar una imagen degradada. Reduce el ruido aditivo e invierte el desenfoque al mismo tiempo. La idea principal del filtro es encontrar una imagen filtrada \hat{f} a partir de la imagen MEB degradada tal que el error cuadrático medio e^2 entre esta y la imagen original f se minimice. Esta medida viene dada por:

$$e^2 = E \left\{ (f - \hat{f})^2 \right\} \quad (2.5)$$

Además del criterio de error mínimo anterior, se supone que la función de degradación y el ruido no están correlacionados y que la imagen filtrada tiene una relación lineal con la imagen degradada. De acuerdo con estos supuestos y otros, se puede encontrar la siguiente expresión para el filtrado de Wiener en el dominio de la frecuencia:

$$\hat{F}(u, v) = \left[\frac{1}{H(u, v)} \frac{|H(u, v)|^2}{|H(u, v)|^2 + \frac{S_\eta(u, v)}{S_f(u, v)}} \right] G(u, v) \quad (2.6)$$

donde $\hat{F}(u, v)$ es la imagen filtrada, $H(u, v)$ la función de degradación, $G(u, v)$ la imagen degradada, $S_\eta(u, v)$ y $S_f(u, v)$ son los espectros de potencia del ruido y de la imagen original, respectivamente. Hay dos observaciones importantes sobre esta expresión: primero, no se producen errores de filtrado si la función de degradación tiene valores cero; y segundo, si el ruido no está presente su espectro de potencia se descarta y el filtrado de Wiener se reduce a un filtrado inverso (Makandar & Patrot, 2015). Un inconveniente de este filtro es el conocimiento previo del espectro de potencia de la imagen original el cual en la práctica no está disponible. Por otra parte, su principal ventaja es desempeñarse bien en la presencia de ruido. En Mohammad (2007) se presenta un estudio sobre caracterización de nanotubos de carbono que utiliza el filtrado de Wiener para reducir el ruido en imágenes MEB y mejorar su calidad.

2.3 Análisis de imagen

La Figura 2.7 muestra los resultados de aplicar los filtrados inverso y de Wiener sobre una imagen MEB de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados con capa protectora de Pt a la cual se le simuló desenfoque. Hay que recordar que esta perturbación puede ser originada por la falta de resolución y la mala configuración del MEB. Como puede ser visto, el filtrado de Wiener (Figura 2.7d) obtuvo un mejor resultado que el filtrado inverso (Figura 2.7c) en la restauración de la imagen porque este redujo el ruido y definió con mayor claridad los bordes.

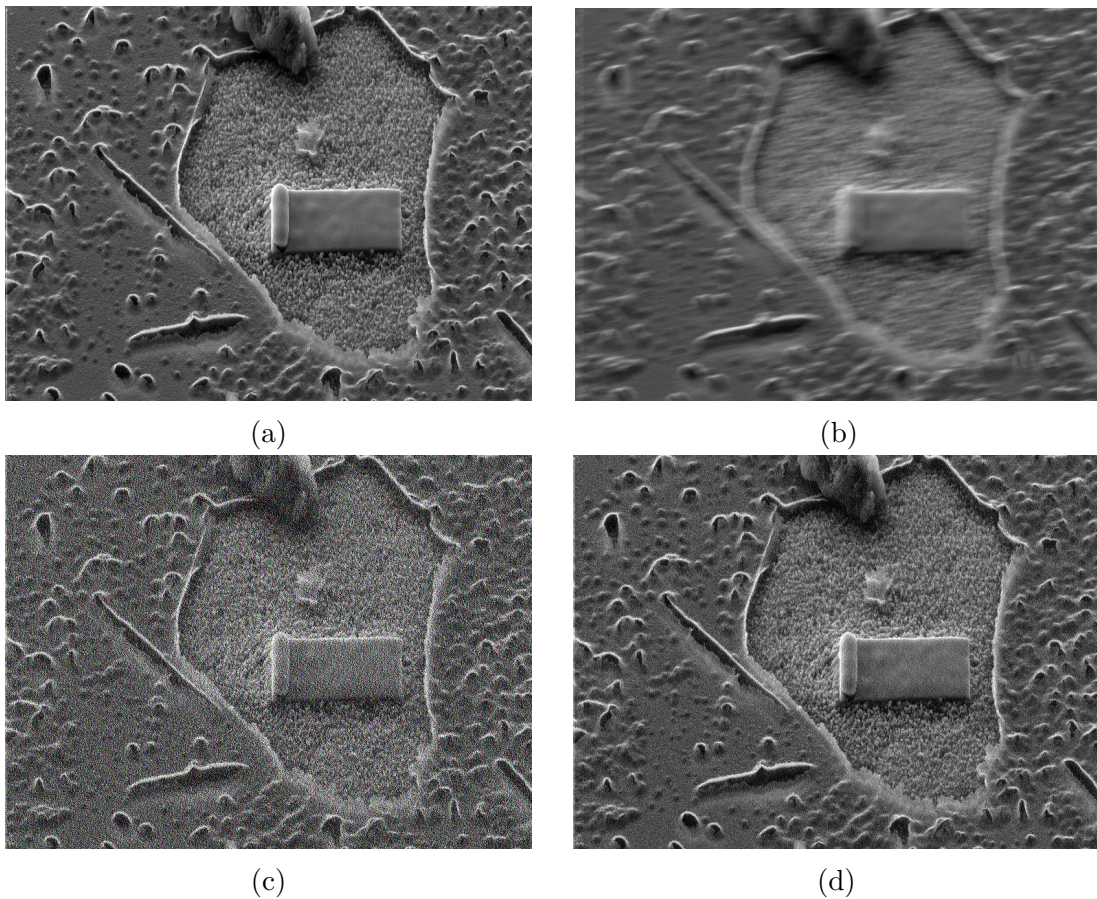


Figura 2.7: Filtros del dominio de la frecuencia. (a) Imagen original de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados con capa protectora de Pt, (b) imagen degradada por desenfoque de movimiento, (c) resultado del filtrado inverso y (d) resultado del filtrado de Wiener.

2.3.2 Segmentación de nanotubos

Después de que la imagen de nanotubos es restaurada, el siguiente paso en el análisis de imagen es la segmentación de nanotubos, la cual tiene como objetivo dividir la imagen MEB en objetos de interés (nanotubos) y fondo; este es el paso más difícil e importante. Por ejemplo, en la caracterización de imágenes de NOTVA es muy común realizar conteos y medir diámetros y longitudes, estas características pueden ser extraídas fácilmente si la segmentación de nanotubos es precisa, de lo contrario, estos datos podrían ser falsos. En otras palabras, una caracterización correcta depende estrictamente de la precisión de la segmentación de imágenes.

Existen varios métodos de segmentación de nanotubos, pero la mayoría se basan en dos propiedades de la imagen MEB: similaridad y discontinuidad. Los primeros dividen la imagen en regiones similares según los valores de intensidad de píxel; y los segundos buscan cambios abruptos en la intensidad de la imagen (bordes de imagen) y usan estas discontinuidades para evaluar las diferentes regiones (Niemisto, 2006). Esta sección se centra en los métodos basados en similaridad porque en el área del análisis de imagen aplicada a la caracterización de NOTVA son los más utilizados, algunos de estos métodos son: umbralización, crecimiento de regiones, división y fusión de regiones y agrupamiento k-medias.

Umbralización

La umbralización es un método de segmentación de nanotubos ampliamente utilizado por su simplicidad y bajo costo computacional cuya idea principal es dividir una imagen de la siguiente manera: suponer una imagen MEB en escala de grises $f(x, y)$ con valores de intensidad distribuidos en dos grupos, aquellos asociados a los nanotubos y los de fondo. Para separarlos es posible elegir un valor umbral T , de modo que si un píxel en la imagen $f(x, y) > T$, es clasificado como un píxel de nanotubo, de lo contrario se clasifica como píxel de fondo. Esta idea se utiliza en Iwasaki *et al.* (2011b) para la binarización automática de imágenes MEB de nanotubos de carbono. El caso anterior es para una imagen con objetos claros sobre fondo oscuro y puede ser representado por:

$$g(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{if } f(x, y) > T \\ 0 & \text{if } f(x, y) \leq T \end{cases} \quad (2.7)$$

donde $g(x, y)$ es la imagen segmentada (binaria), $f(x, y)$ la imagen en escala de grises y T el valor umbral. La umbralización puede ser global, en la cual el valor umbral se calcula una sola vez para toda la imagen; o local, donde se calculan diferentes valores del umbral para segmentar la imagen con base en información estadística de regiones locales. A menudo es preferible usar umbralización local porque la global no es suficiente para una segmentación de nanotubos aceptable debido al ruido y a la iluminación no uniforme en la imagen (Ferrareti *et al.*, 2011).

Crecimiento de regiones

Este método encuentra directamente las regiones de la imagen a diferencia del método de umbralización, su enfoque básico es como sigue: primero, un conjunto de puntos semilla son asignados en diferentes posiciones de la imagen MEB a ser particionada, estos puntos representan inicialmente las regiones de la imagen. Entonces, los píxeles vecinos de cada semilla son comparados contra su punto semilla usando un criterio de similaridad (rango de intensidad o color); enseguida, si el píxel vecino satisface el criterio de similaridad, se agrega a la región representada por su punto semilla, de lo contrario es rechazado. Después de eso, se verifica un criterio de paro para detener el crecimiento de las regiones cuando no hay más píxeles para inclusión. Finalmente, el procedimiento se repite para hacer crecer las nuevas regiones de la imagen y así lograr la segmentación de nanotubos (Gonzalez & Woods, 2008).

$$c = \begin{cases} True & \text{if } |f_s(x, y) - N_8(f_s)| \leq T \\ False & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.8)$$

Un criterio de similaridad usado en la práctica se muestra en (2.8), donde $f_s(x, y)$ es un punto semilla en la imagen a ser particionada, $N_8(f_s)$ uno de los ocho píxeles vecinos de cada semilla y T un umbral especificado. Algunas de las ventajas de esta técnica son los buenos resultados de segmentación en imágenes

MEB con bordes claros y su rendimiento contra el ruido. Por otra parte, tiene las desventajas de la sobre-segmentación debido a la variación de la intensidad y que su cálculo requiera mucho tiempo (Kamdi & Krishna, 2011).

División y fusión de regiones

De forma similar al método de crecimiento de regiones, este comienza con la imagen MEB completa y la divide en regiones más homogéneas. Esta división sólo afecta la forma de las regiones y no produce una buena segmentación de nanotubos. Para resolver este problema, es necesario realizar una fase de fusión después de la división. De acuerdo a Jayaraman *et al.* (2009), el algoritmo de división y fusión es como sigue:

1. Sea R la imagen completa o región inicial. Seleccionar un predicado P (criterio de similaridad).
2. Si el predicado P es falso para cualquier región R_i , dividirla en cuatro cuadrantes más pequeños.
3. Fusionar las regiones adyacentes R_j y R_k que sean lo suficientemente similares.
4. Repetir pasos (2) y (3) sucesivamente hasta que ya no sea posible dividir o fusionar.

Algunas ventajas de la división y fusión de regiones son: tiene un mejor rendimiento que otros métodos de segmentación de nanotubos, permite seleccionar entre técnicas automáticas e interactivas para particionar una imagen MEB y es flexible al seleccionar la resolución de la segmentación y el criterio de similaridad. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que la formulación del criterio de paro para la segmentación de nanotubos es una tarea tediosa y el tiempo de cálculo aumenta con una alta resolución de la segmentación (Khan & Ravi, 2013).

Agrupamiento k-medias.

La etapa de segmentación de nanotubos puede ser vista como un proceso de clasificación de píxeles en dos o más grupos, en el caso más simple, los de objeto

de interés (nanotubos) y los de fondo. Esta organización de píxeles en grupos se conoce como agrupamiento y se basa en la similitud de valores de intensidad. El conocido algoritmo de agrupamiento k-medias se da a continuación ([Khan & Ravi, 2013](#)):

1. Determinar el número de grupos deseados K y asignar aleatoriamente a cada grupo una intensidad de píxel de la imagen MEB como su centro c_k .
2. Agrupar cada píxel al grupo cuyo centro sea el más cercano. Más cercano normalmente significa valores de intensidad similares.
3. Volver a calcular los centros de los grupos. El centro de un grupo se obtiene promediando los valores de intensidad de los píxeles que pertenecen al grupo.

$$c_k = \frac{1}{N_k} \sum_{p \in K} p$$

4. Repetir los pasos 2 y 3 hasta que no haya reasignación de píxeles o se cumpla un criterio de convergencia como cierto número de iteraciones.

La implementación del algoritmo es fácil y tiene un costo computacional menor en comparación con otros métodos de agrupamiento. K-medias también es flexible porque permite usar una o más características de los píxeles a diferencia de otros métodos, como umbralización que sólo se enfoca en la intensidad, generalmente da una mejor segmentación de nanotubos. Algunos inconvenientes del algoritmo son que el número de grupos es fijo y que la sensibilidad del resultado depende de la asignación aleatoria de los centros iniciales de los grupos. Un uso del algoritmo de agrupamiento k-medias para segmentar imágenes MEB de nanopartículas se encuentra en [Muneesawang & Sirisathitkul \(2015\)](#).

Resultados experimentales de los métodos de segmentación

Los diferentes métodos de segmentación fueron probados en una imagen MEB de una sección transversal de nanotubos de TiO_2 (Figura 2.8). Una comparación de estos contra la verdadera segmentación (Figura 2.8b) muestra que el método de agrupamiento k-medias logró el mejor resultado de segmentación porque obtuvo objetos bien definidos (nanotubos no fusionados) y una tasa baja de falsos positivos (píxeles de fondo etiquetados como píxeles de objeto).

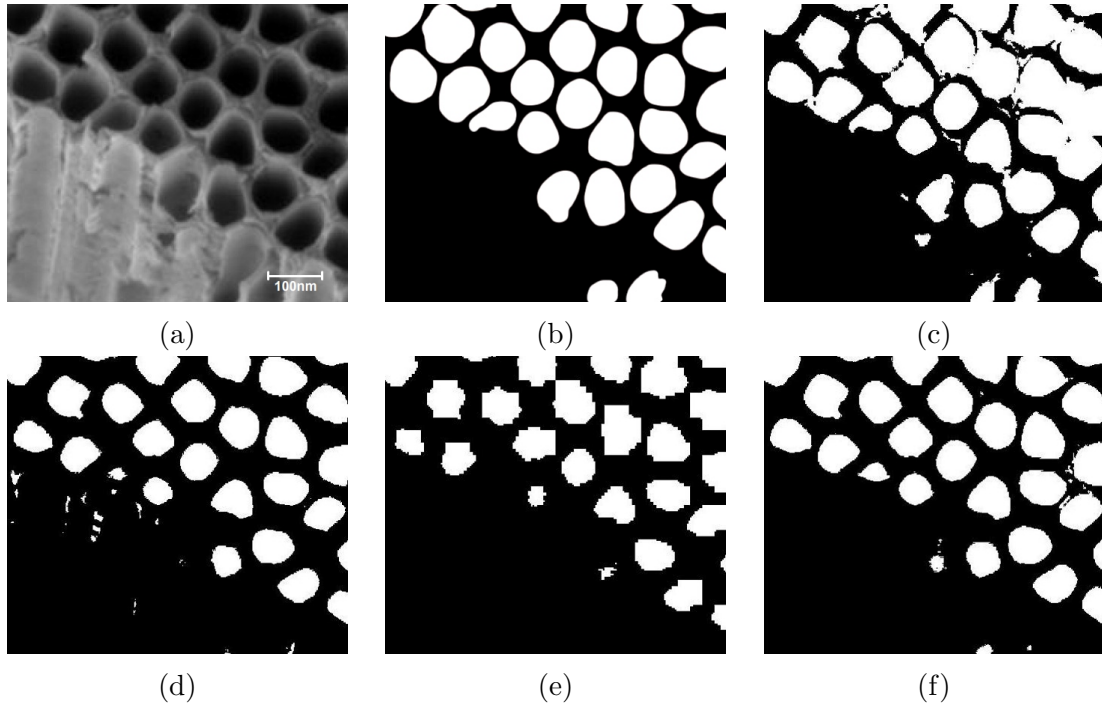


Figura 2.8: Métodos de segmentación. (a) Imagen original de una sección transversal de nanotubos de TiO_2 , (b) segmentación verdadera, (c) resultados de segmentación por umbralización, (d) crecimiento de regiones, (e) división y fusión de regiones y (f) agrupamiento k-medias.

2.3.3 Extracción de características

En esta etapa se extraen las características de los objetos detectados en la segmentación anterior. En nuestro caso los objetos son nanotubos, por lo que las características de interés podrían ser : conteos, áreas, diámetros, longitudes, densidad, entre otras. El conteo de nanotubos y su geometría son características simples extraídas directamente del etiquetado de píxeles; otras como la densidad (nanotubos por unidad cuadrada) y el diámetro son características derivadas porque se calculan a partir de características simples. Finalmente, también hay características de nivel superior, como el tipo de nanotubo que requieren un procesamiento posterior. A continuación se presentan algunos de los métodos propuestos en la literatura para calcular estas características.

Conteo de nanotubos

Para extraer esta característica es necesario el etiquetado de componentes conectados de la imagen binaria de segmentación. El etiquetado agrupa los píxeles de objeto en componentes en función de la conectividad de píxeles (intensidad similar). De modo que todos los píxeles que pertenecen al mismo componente conectado tienen igual etiqueta, mientras que los píxeles que pertenecen a otros componentes obtienen etiquetas diferentes. En general, las etiquetas utilizadas son números enteros, siendo cero la etiqueta para los píxeles de fondo. Para obtener más información y una descripción completa del algoritmo ver [Sugandi et al. \(2011\)](#). La Figura 2.9 muestra los resultados experimentales de este método.

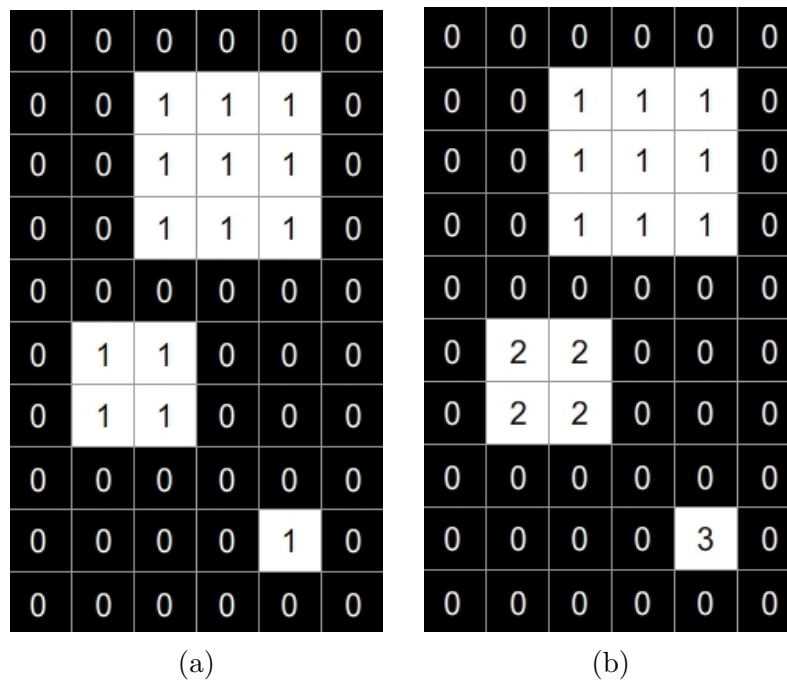


Figura 2.9: Etiquetado de componentes conectados. (a) Imagen binaria con tres objetos y (b) resultado del algoritmo de etiquetado.

Como se describió anteriormente, el conteo de nanotubos se puede realizar de la siguiente manera: seleccionar una imagen MEB original de nanotubos como la de la Figura 2.8a, ejecutar algún método de segmentación para obtener una

imagen binaria como la que se muestra en la Figura 2.8b , aplicar un algoritmo de etiquetado a esta imagen binaria y obtener el número de etiquetas correspondiente al número total de nanotubos, que en este ejemplo sería de 30. Realizar conteos automáticos en imágenes con cientos o miles de nanotubos es una ventaja del análisis de imagen en comparación con los métodos manuales porque reduce el tiempo y el esfuerzo.

Área interna

Con respecto al área, esta se puede extraer de forma individual para cada objeto (nanotubo) o conjuntamente para todos los objetos en la imagen etiquetada. En el primer caso, se cuentan sólo los píxeles con una determinada etiqueta; y en el segundo caso, todos los píxeles excepto aquellos con etiqueta cero. Calcular el área de esta manera da una medida en términos de píxeles A_p que debe convertirse a unidades derivadas, como nanómetros o micrómetros cuadrados. Para lograr esto, es necesario dividir esta área en píxeles entre el número de píxeles por unidad cuadrada N , a saber:

$$A = \frac{A_p}{N} \quad (2.9)$$

donde N se puede obtener a partir de la información proveída en la parte inferior de una imagen MEB, en la cual hay una barra de escala que muestra la relación entre la unidad de longitud y los píxeles para esa imagen. Con este método es posible obtener simultáneamente el área de una gran cantidad de nanotubos en la imagen, logrando así una medición más representativa de esta y otras características.

Diámetro y densidad

Como se mencionó, el diámetro y la densidad son ejemplos de características derivadas, lo que significa que pueden ser obtenidas a partir de mediciones de características simples como conteos y área. Uno de los métodos más utilizados para medir el diámetro de un nanotubo con forma irregular es igualarlo al

diámetro de un círculo con la misma área. Este procedimiento permite usar la fórmula:

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (2.10)$$

donde d es el diámetro de un nanotubo y A su área. Otros diámetros equivalentes para nanotubos comúnmente usados en la práctica son el diámetro de Martin y el diámetro de Feret (Henk, 2009). Por otro lado, si la densidad se define como el número de nanotubos por unidad cuadrada, ya sean nanómetros o micrómetros cuadrados, esta se puede calcular dividiendo el conteo de nanotubos en una región de interés C por el área en unidades cuadradas de esa región A , en otras palabras:

$$D = \frac{C}{A} \quad (2.11)$$

La densidad es una característica útil para la caracterización de bosques de nanotubos. Finalmente, recordar que estas dos características (diámetro y densidad) también pueden extraerse globalmente, trayendo consigo las ventajas mencionadas anteriormente.

Distancia entre nanotubos

Esta característica se refiere a la distancia promedio entre nanotubos en una imagen MEB. Para su medición, es necesario obtener para cada nanotubo las distancias con sus N nanotubos vecinos. De acuerdo con la literatura, la elección de N es regularmente 6, pero también se puede hacer en función de la percepción visual de la imagen y elegir un número mayor o menor. A continuación, se presenta un algoritmo para obtener esta característica (Haeri & Haeri, 2015).

1. Obtener las coordenadas del centroide (x, y) de cada nanotubo.
2. Ajustar cada nanotubo a un círculo de radio r con centro (x, y) .
3. Calcular la distancia entre dos nanotubos como:
$$d = \sqrt{(Y_2 - Y_1)^2 - (X_2 - X_1)^2} - (r_1 + r_2).$$
4. Almacenar las N distancias de cada nanotubo con sus vecinos.

5. Calcular la distancia promedio entre nanotubos.

La implementación del algoritmo tiene la ventaja de proporcionar automáticamente una medida promedio de la distancia entre todos los nanotubos en una imagen MEB sin la necesidad de calcularla individualmente. Una desventaja es que el algoritmo puede realizar una estimación imprecisa de las distancias cuando los nanotubos están demasiado cerca.

2.3.4 Validación

Después de extraer las características de los NOTVA, el siguiente y último paso en análisis de imagen es validar que estas sean correctas. Para realizar esto, es necesario tener un conjunto de datos de imágenes cuyas características correctas sean bien conocidas y compararlas con los resultados obtenidos por los métodos de análisis de imagen. En la literatura, este conjunto de datos de imágenes se conoce como *ground truth* y se construye principalmente de dos formas, mediante la inspección manual de muestras en microscopio o computadora y utilizando imágenes simuladas (Niemisto, 2006).

En la primera forma, un grupo de expertos selecciona un conjunto de muestras (por ejemplo, nanotubos) y las caracteriza directamente bajo el microscopio o mediante el uso de programas de computadora semiautomáticos utilizando sus imágenes MEB. Se recomienda repetir esta caracterización manual varias veces para reducir los efectos de la subjetividad de los expertos en los resultados (Webb *et al.*, 2003). En la segunda forma, las imágenes se generan mediante un programa de simulación en función de parámetros especificados. Por ejemplo, se podría simular una imagen cuyo número de nanotubos y áreas son conocidos. Aquí no hay problema de subjetividad porque las imágenes siempre se crean con los mismos algoritmos; sin embargo, estas podrían no ser lo suficientemente similares a las imágenes experimentales reales.

Después de obtener los datos e imágenes MEB para validación (de referencia), lo siguiente es usar estas imágenes como entrada del sistema de análisis de imagen y comparar las características correctas con las obtenidas por los procedimientos

de extracción de características. Si hay similitud entre ambas caracterizaciones, se dice que las implementaciones de los métodos funcionan satisfactoriamente; por el contrario, los métodos que proporcionaron mediciones incorrectas de las características deben implementarse de nuevo, y esto con base en una tolerancia de error definida por los expertos. Finalmente, se recomienda probar el sistema con imágenes reales y con desafíos importantes como ruido, desenfoque y cambios de iluminación. Esto efectivamente para garantizar la robustez y el buen rendimiento del sistema.

2.3.5 Caracterización de NOTVA

Un ejemplo de caracterización automática de NOTVA mediante un sistema de análisis de imagen se encuentra en [Petrová *et al.* \(2012\)](#). Se proporciona una nueva forma de bioactivación de superficie en implantes dentales de titanio. El sistema se basa en el procesamiento de imagen avanzado e incluye métodos de restauración, segmentación y clasificación. Este funciona con imágenes obtenidas por MEB y extrae los siguientes parámetros esenciales para la caracterización del nanomaterial: área interna de tubo, espesor de pared del tubo y espacio residual entre tubos.

La Figura 2.10 muestra los resultados de detección de los parámetros mencionados anteriormente con el sistema presentado. Debido a la calidad de la imagen MEB, el sistema no detecta todos los nanotubos, pero se obtiene un conjunto representativo para evaluar los valores promedio de los parámetros, como se muestra en la Tabla 2.1. Estos resultados se consideran significativos en la evaluación de las muestras, aunque en el documento no hay comparación con las mediciones correctas de los parámetros. Finalmente, el sistema podría aplicarse a la evaluación de calidad de nanomateriales.

Actualmente, existen herramientas para el procesamiento y análisis de imagen que se pueden usar para caracterizar NOTVA, por ejemplo, ImageJ. El principal uso de este programa es calcular características de partículas como tamaño promedio, espaciado, grosor de pared y vecinos cercanos; en este caso, las partículas

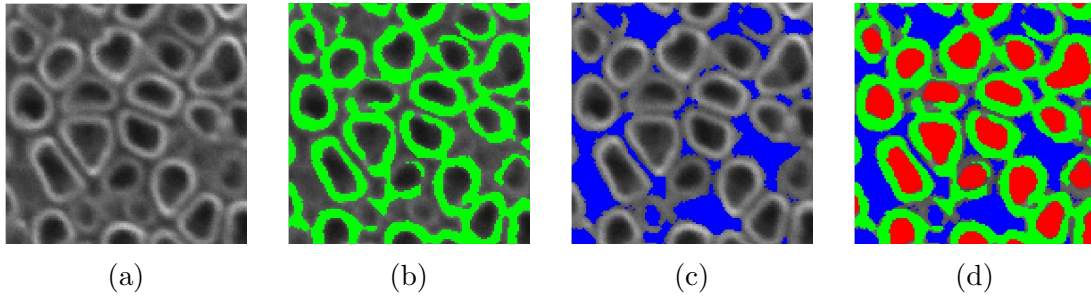


Figura 2.10: Detección de parámetros. (a) Imagen original, (b) detección de paredes de tubo, (c) detección de objetos no tubo y (d) todos los objetos detectados. Fuente: [Petrová *et al.* \(2012\)](#).

Tabla 2.1: Resultados obtenidos con el sistema presentado. Fuente: [Petrová *et al.* \(2012\)](#).

Parámetro	Muestra No. 1	Muestra No. 2
Área interna de tubo \pm std (nm ²)	5372 \pm 2164	5454 \pm 2444
Espesor de pared de tubo \pm std (nm)	33 \pm 4	36 \pm 6
Objetos no tubo (%)	23.1	22.4
Espacio no clasificado (%)	15.7	20.2

podrían ser túbulos o poros ubicados aleatoriamente en una muestra. Un caso de uso de ImageJ se muestra en [Haeri & Haeri \(2015\)](#), donde se realiza la medición del diámetro de túbulo y su espaciado en andamios tubulares. La Figura 2.11 muestra los resultados de segmentación y extracción de características para una imagen MEB de un andamio tubular en ese documento. Como se puede ver, esta herramienta proporciona una forma automática de caracterizar estructuras tubulares la cual puede ser aplicada fácilmente a nanotubos verticalmente alineados.

2.4 Elipsometría

La elipsometría mide el cambio de polarización en la luz mientras esta se refleja o transmite en un material. Este cambio de polarización es representado mediante una relación de amplitud Ψ y diferencia de fase Δ . Dicha medición depende de las propiedades ópticas y el grosor de los materiales. Por esta razón, la elipsometría se utiliza principalmente para determinar el grosor de películas y ciertas con-

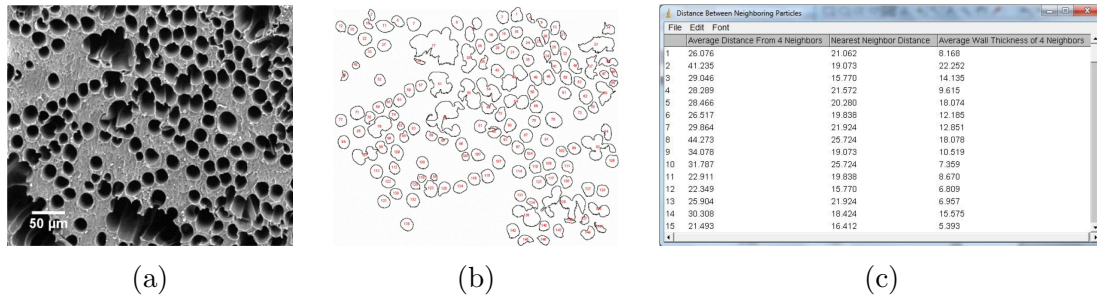


Figura 2.11: Herramienta para análisis de imagen. (a) Imagen MEB de un andamio tubular, (b) su segmentación después de usar ImageJ y (c) tabla de resultados enumerando algunas características extraídas. Fuente: [Haeri & Haeri \(2015\)](#).

stantes ópticas. Sin embargo, también es aplicada para caracterizar composición, cristalinidad, rugosidad y otras propiedades del material asociadas con cambios en la respuesta óptica.

Desde la década de 1960, el desarrollo de la elipsometría permitió medir con una gran sensibilidad materiales a escalas nanométricas utilizados en microelectrónica, lo cual hizo que el interés en la elipsometría creciera de manera constante. Hoy en día, sus aplicaciones se han extendido a la investigación en ciencias físicas, semiconductores, almacenamiento de datos, pantallas planas, biosensores, entre otras. Este uso generalizado se debe a que muchas de estas áreas dependen fuertemente del uso de películas delgadas, y también a la flexibilidad de la elipsometría para medir la mayoría de los tipos de materiales: semiconductores, metales, superconductores, dieléctricos, orgánicos y recubrimientos biológicos.

2.4.1 Mediciones elipsométricas

La elipsometría determina cómo la luz polarizada en los planos p y s cambia entre sí tras la reflexión o transmisión. Así, el haz de luz de referencia forma parte del experimento. Cabe destacar que la polarización de la luz está definida por la dirección en que oscila su campo eléctrico. Una polarización conocida se refleja o transmite desde la muestra y se mide la polarización de salida. El cambio en

esta polarización es la medición elipsométrica, comúnmente escrita como:

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.12)$$

En la Figura 2.12 se presenta un ejemplo de medición elipsométrica. La luz incidente está polarizada linealmente respecto a los planos p y s, mientras que la luz reflejada ha sufrido cambios de amplitud y fase que la han polarizado elípticamente, de ahí el nombre de elipsometría, pues mide estos cambios.

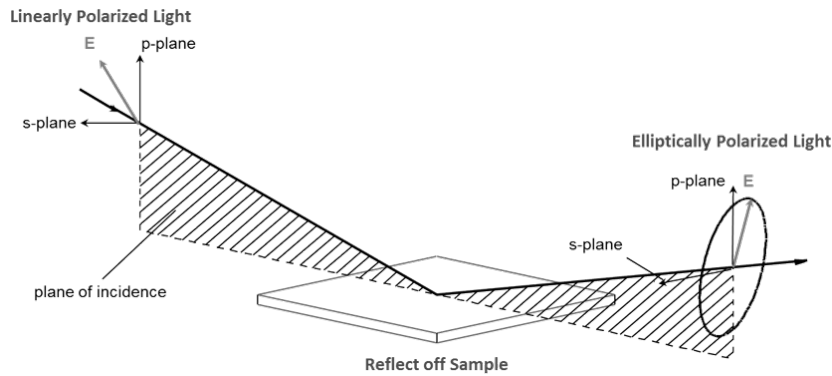


Figura 2.12: Modelo de medición elipsométrica.

2.4.2 Funcionamiento

Para recopilar datos elipsométricos, prácticamente se requieren las siguientes herramientas: fuente de luz, generador de polarización, muestra, analizador de polarización y detector (Figura 2.13). Una fuente produce luz no polarizada que es enviada hacia un polarizador. Este permite que pase únicamente luz cuya dirección de campo eléctrico oscile en los planos p y s. Dicha luz polarizada linealmente se refleja en la superficie de la muestra, se polariza elípticamente y viaja a través de un analizador rotativo que limita la cantidad de luz que puede pasar. El detector convierte la luz en una señal electrónica para determinar la polarización reflejada. Esta información es comparada con la polarización de entrada para medir el cambio de polarización causado por la reflexión de la muestra. Estas son las mediciones elipsométricas Ψ y Δ .

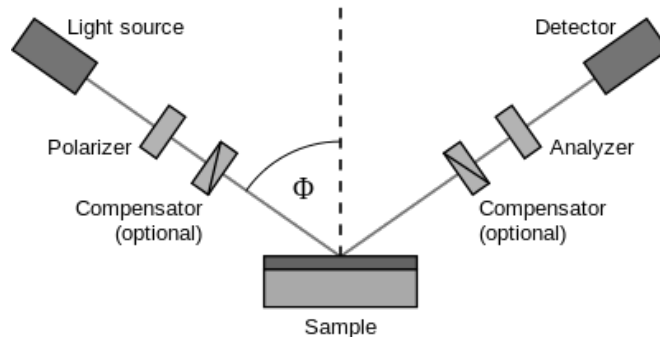


Figura 2.13: Configuración básica de un elipsómetro.

2.4.3 Análisis de datos

La elipsometría proporciona una gran cantidad de mediciones (datos) que deben ser analizadas para determinar las propiedades de un material. Por dar un ejemplo, podría medirse la intensidad de reflexión del haz de luz I en conjunto con los parámetros elipsométricos Ψ y Δ en cinco diferentes ángulos de incidencia y sobre un rango espectral de 478 longitudes de onda, dando un total de 7170 datos para este caso particular. También podrían hacerse otras mediciones, aumentar el número de ángulos de incidencia y las longitudes de onda; incrementando aún más la cantidad de datos. Toda esta información podría ser analizada con técnicas como la minería de datos para construir modelos que determinen propiedades de interés en otro tipo de materiales, como por ejemplo los NOTVA.

2.5 Minería de datos

El proceso de minería de datos para la caracterización de NOTVA consiste en la creación de modelos matemáticos para predecir sus propiedades, a partir de una base de datos de mediciones elipsométricas y por medio de técnicas de aprendizaje automático (Figura 2.14). Para conseguir lo anterior, es necesario seguir un conjunto de etapas como las siguientes: definición del problema, recolección de datos, preprocesamiento de datos, modelación y evaluación. A continuación se describen algunas de estas etapas.

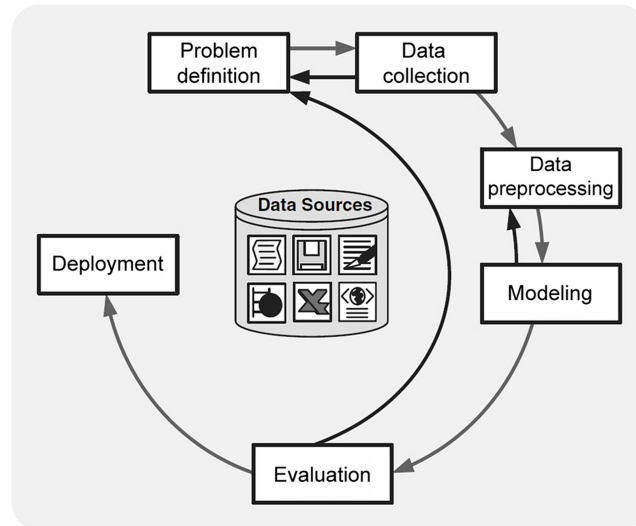


Figura 2.14: Etapas del proceso de minería de datos.

2.5.1 Definición del problema

En esta etapa inicial se deben comprender los objetivos del proyecto y luego convertir estos en la definición de un problema de minería de datos con un plan preliminar diseñado para lograr los objetivos. Generalmente, los proyectos de minería de datos se estructuran tomando en cuenta las necesidades específicas de un área de la industria, como por ejemplo la caracterización de nanomateriales en la industria electrónica.

2.5.2 Recolección de datos

Consiste en construir un conjunto de datos a partir de una o más fuentes que se utilizarán para el análisis y el modelado. Es una buena práctica conseguir un conjunto de datos inicial para familiarizarse e identificar posibles problemas con estos. La recolección de datos es un proceso que consume tiempo y es muy propenso a errores como ruido y valores faltantes por mencionar algunos. En esta investigación, los datos fueron recolectados usando un elipsómetro sobre muestras de NOTVA.

2.5.3 Preprocesamiento de datos

Esta es una etapa importante en el proceso de minería de datos, la cual intenta resolver problemas tales como ruido, valores faltantes, irrelevancia y redundancia (Garcia *et al.*, 2015). Cuando se trabaja con datos elipsométricos, no es necesario aplicar métodos para reducir ruido y manejar mediciones faltantes, ya que la elipsometría es una técnica altamente precisa en la recolección de datos. Así, el preprocesamiento puede consistir sólo en una transformación de datos y una selección de características para eliminar irrelevancia y redundancia.

Transformación de datos.

Una de las transformaciones de datos más utilizadas es la normalización z-score, la cual convierte todas las mediciones (características) a una escala común con un promedio de cero y una desviación estándar de uno. Esta transformación puede ser representada con la siguiente ecuación:

$$Z_x = \frac{X_i - \bar{X}}{S_x} \quad (2.13)$$

donde X_i es la característica original y Z_x la nueva, \bar{X} y S_x son la media y la desviación estándar de la característica original respectivamente. La normalización z-score puede mejorar la precisión y la eficiencia de las técnicas de modelado utilizadas en etapas posteriores (Shalabi & Shaaban, 2006).

Selección de características.

La selección de características es el proceso de identificar y eliminar características irrelevantes y redundantes a partir de los datos, que no contribuyen a la precisión del modelo. Esto reduce la complejidad de los datos y el modelo final, facilitando su comprensión. También permite que las técnicas de modelado operen de manera más rápida y efectiva (Kumar & Minz, 2014).

Uno de los métodos más efectivos para realizar la selección de características es la eliminación hacia atrás (Lei *et al.*, 2011), que se muestra en el Algoritmo 1. Este comienza con todas las características y elimina progresivamente las menos

importantes, lo que mejora el desempeño de los modelos. Esto se repite hasta que no se observe mejora en la eliminación de las características (Guyon & Elisseeff, 2006). Finalmente, se selecciona el conjunto de características del modelo con el mejor desempeño. El modelo suele ser construido usando alguna técnica de aprendizaje automático, y su desempeño ser determinado estimando su error cuadrático medio (ECM) en una validación cruzada.

Algorithm 1 Eliminación hacia atrás para selección de características

Input: $P^0 = \phi$, $P^1 = \{\text{all features}\}$, $R = \phi$, $i = 1$
Output: Best subset P^i

```

1: procedure BackwardElimination()
2: while  $P^i \neq P^{i-1}$  do
3:   for each  $v \in P^i$  do
4:     set  $P' \leftarrow P^i \setminus v$ ;
5:     train the SVM with  $P'$  and get the
6:     validation performance  $F(P')$ ;
7:     if  $F(P') \geq F(P^i)$  then
8:        $R \leftarrow R \cup \{v\}$ ;
9:     end if
10:  end for
11:   $P^{i+1} \leftarrow P^i \setminus R$ ;
12:   $i++$ ;
13:   $R = \phi$ ;
14: end while
15: return  $P^i$ ;
16: end procedure =0

```

2.5.4 Modelación

Una vez seleccionadas las características relevantes, el siguiente paso es construir un modelo que funcione y obtenga el ECM más bajo usando estas características seleccionadas (Kantardzic, 2011); lo cual en el contexto de este trabajo, significa encontrar un modelo que prediga con exactitud propiedades como el diámetro de NOTVA a partir de mediciones elipsométricas. En esta etapa, es recomendable hacer una comparación de diferentes técnicas de modelado para elegir la mejor con base en sus desempeños. Un buen conjunto de técnicas a comparar podría ser: modelo lineal (LM), k-vecinos cercanos (KNN), red neuronal (NN) y máquina

de vectores soporte (SVM). A continuación, se da una breve descripción de cada técnica.

Modelo lineal

La regresión lineal es utilizada para predecir el valor de una variable de respuesta Y con base en una o más variables predictoras X_1, X_2, \dots, X_n . El objetivo es establecer una relación lineal (un modelo matemático) entre las variables predictoras y la variable de respuesta, de modo que esta fórmula pueda ser usada para estimar el valor de la respuesta Y , cuando sólo se conozcan los valores predictores. Este modelo matemático puede ser generalizado como sigue:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i \quad (2.14)$$

donde β son los coeficientes que indican la contribución de las variables predictoras. El objetivo es encontrar estos coeficientes por medio de algún criterio de ajuste. El método más común para ajustar un modelo de regresión lineal es el método de mínimos cuadrados (Montgomery *et al.*, 2012).

K-vecinos cercanos

K-vecinos cercanos es una técnica simple para predecir el valor de una variable de respuesta basada en una medida de similaridad (función de distancia). Una implementación de KNN para regresión es calcular el valor promedio de la variable de respuesta de los k-vecinos cercanos (Nguyen *et al.*, 2016). Otro enfoque usa un promedio ponderado de distancia inversa de los k-vecinos cercanos. En este trabajo, se utilizó el segundo enfoque con una función de distancia euclídeana como sigue:

$$D = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2} \quad (2.15)$$

donde D es la distancia entre dos muestras (observaciones), X_i y Y_i los valores de sus variables predictoras. En general, un valor grande de k es más preciso, ya que reduce el ruido.

Red neuronal

Las redes neuronales artificiales están inspiradas en el proceso biológico del cerebro y son utilizadas para crear modelos matemáticos de los datos procesados por las neuronas. Estas consisten de unidades (neuronas artificiales) conectadas entre sí en una arquitectura determinada. Una arquitectura bien conocida es la configuración feed-forward, la cual construye un modelo de la forma:

$$Y = g \left(\sum_{j=1}^m w_j \phi(x; v_j) + b \right) \quad (2.16)$$

donde g es una función de activación no lineal (o la función identidad en regresión), w_j el vector de pesos lineales, x el vector de variables predictoras, v_j el vector de pesos no lineales y b el bias. Las redes neuronales usan estrategias de optimización para ajustar los pesos y mejorar la predicción de la variable de respuesta (Gonzalez-Navarro *et al.*, 2016).

Máquina de vectores soporte

El modelo de máquinas de vectores soporte fue desarrollado para resolver problemas de clasificación y regresión en aprendizaje automático. En el segundo caso, el objetivo es encontrar un modelo a partir del espacio de características de entrada, que prediga una variable objetivo. Una SVM se puede utilizar para regresión lineal mediante la introducción de una función de pérdida, y para regresión no lineal por medio de un mapeo de los datos originales a un espacio de características de alta dimensión (Flores-Fuentes *et al.*, 2014) a través de una función kernel como la siguiente:

$$K(x_i, x_j) = x_i^T x_j \quad (2.17)$$

donde x_i y x_j son vectores de entrada. Existen varias funciones kernel, pero las más utilizadas son: lineal, polinomial, base radial y sigmoideal.

2.5.5 Evaluación

La evaluación es una parte necesaria del desarrollo del modelo porque ayuda a descubrir el mejor modelo que representa los datos y qué tan bien funcionará con nuevas muestras. La evaluación del desempeño del modelo con datos utilizados para su creación (entrenamiento) no es aceptable en minería de datos porque genera modelos sobreajustados (Sayad, 2011). Existen dos métodos para evaluar el desempeño y evitar el sobreajuste, ambos utilizan un conjunto de prueba no visto por el modelo, hold-out y validación cruzada.

Un ejemplo de validación cruzada muy usado es el método dejando uno fuera. En este, todos los datos excepto una muestra se utilizan para entrenamiento y dicha muestra para prueba. Este proceso se repite N veces si hay N muestras. La ventaja es que todos los datos son usados para entrenamiento y pruebas. El error del modelo es el promedio del error en todos los experimentos.

Capítulo 3

Materiales y métodos

En este capítulo se explican las metodologías seguidas para desarrollar la investigación, las cuales corresponden a los procesos de análisis de imagen y minería de datos. Para cada una de estas, primero se presenta una descripción detallada de los datos utilizados; posteriormente, se da a conocer el software y hardware empleado en los experimentos; y finalmente, se detallan las actividades realizadas en cada una de las etapas de sus procesos.

3.1 Descripción de los datos

Para la parte de análisis de imagen, los datos consistieron en 4 imágenes de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados, las cuales fueron adquiridas por medio de un microscopio electrónico LYRA3 con los siguientes parámetros: voltaje de aceleración de 10 kv, magnificación de 100 kx y distancia de trabajo de 9.0 mm. Todas las imágenes están en formato JPEG con un tamaño de 514 x 314 píxeles (Figura 3.1).

Y para la parte de minería, los datos fueron adquiridos mediante un elipsómetro VASE al analizar un conjunto de 18 muestras de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados. Las mediciones realizadas fueron de intensidad de reflexión de la luz I y parámetros elipsométricos Ψ y Δ , tomadas en cinco diferentes ángulos de incidencia ($\theta = 45, 55, 65, 75$ y 85°) y sobre el rango espectral de 245 a 1000 nm en pasos de 1.58 nm, en total 478 longitudes de onda (λ). (Figura 3.2).

3.1 Descripción de los datos

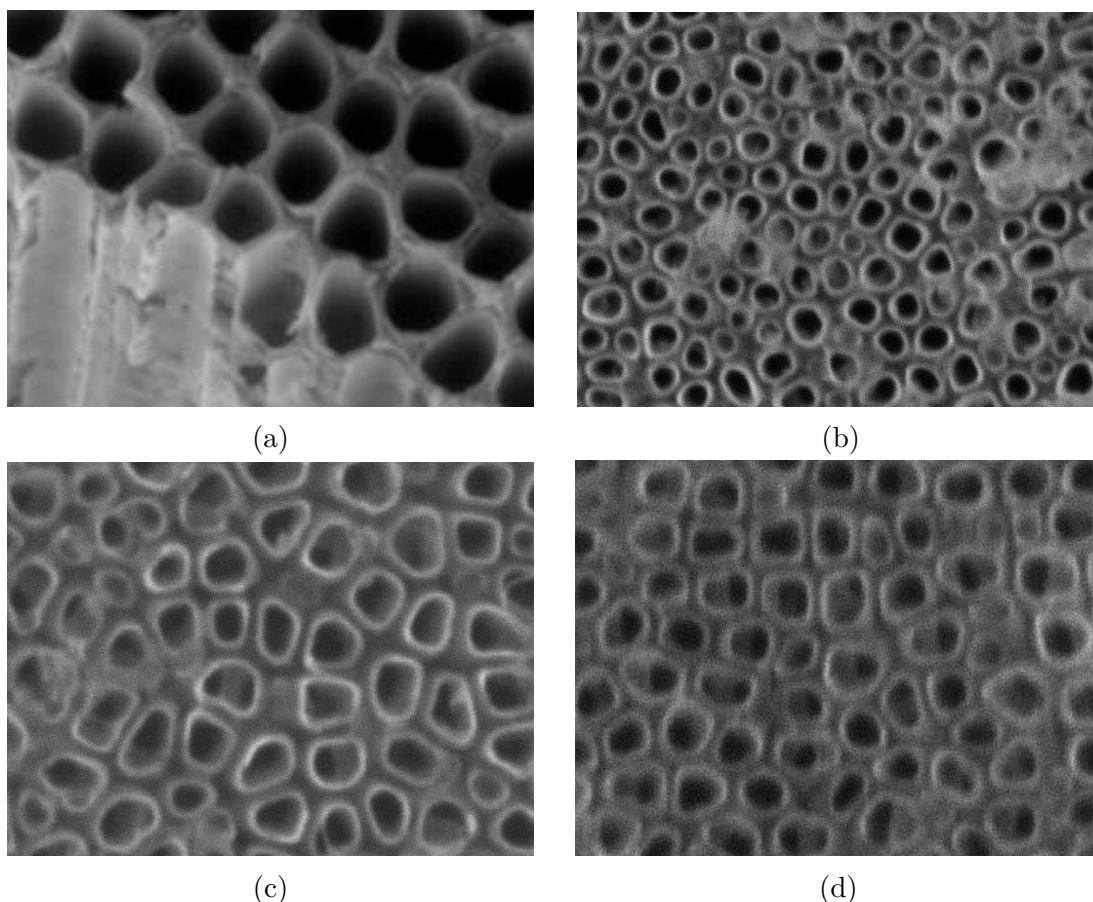


Figura 3.1: Base de datos de 4 imágenes MEB de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados.

Variable	Angle Spectroscopic Ellipsometric (VASE) Data			
wavelength (nm)	Psi (45.00, 55.00, 65.00, 75.00, 85.00°)	Delta (45.00, 55.00, 65.00, 75.00, 85.00°)		
245.519974	26.226479	125.364403	24.946583	90.053200
247.107056	26.327946	125.668137	25.018789	90.313583
248.694168	26.507809	125.890724	25.049910	90.665375
250.281326	26.530729	125.822861	25.113689	90.962463
251.868500	26.542963	126.135559	25.187773	91.155586
253.455719	26.666407	126.231064	25.226070	91.590363
255.042938	26.778334	126.679543	25.379293	92.009453
256.630188	26.945051	126.840691	25.351320	92.246857
258.217468	27.009308	126.875549	25.439840	92.637833
259.804779	27.222931	127.019348	25.445845	93.052483
261.392151	27.242914	127.304329	25.510633	93.402779
262.979523	27.285353	127.492043	25.451267	93.764618
264.566895	27.446507	127.880356	25.536947	94.228951
266.154327	27.502928	128.274933	25.587557	94.584518
267.741760	27.587824	128.416530	25.622868	95.033127
269.329224	27.627720	128.773834	25.612812	95.254173
270.916718	27.712845	128.985703	25.598898	95.659111
272.504211	27.825222	129.155167	25.616787	96.079254
274.091766	27.813992	129.357254	25.593662	96.266197
275.679321	27.937635	129.824539	25.710943	96.857254
277.266907	27.953569	129.907043	25.662764	97.022942

Figura 3.2: Ejemplo de archivo de parámetros elipsométricos.

3.2 Software y hardware

La parte experimental que se explica en la siguiente sección de este trabajo se llevó a cabo utilizando el software MATLAB R2017b en un sistema operativo Windows 7 (64 bit). El hardware consistió en una computadora personal con procesador Intel Core i7-3770 de 3.4 GHz y memoria RAM de 8 GB.

3.3 Metodologías

Como se mencionó anteriormente, en esta investigación se siguieron dos metodologías, la del proceso de análisis de imagen (Figura 3.3) y la de minería de datos (Figura 3.4). A continuación, se describen las actividades efectuadas en cada una de sus etapas.

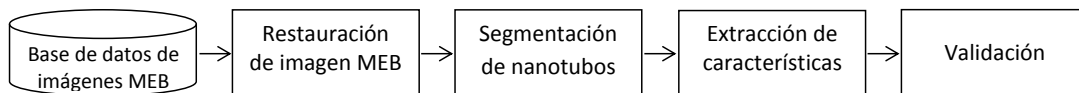


Figura 3.3: Metodología seguida en el proceso de análisis de imagen.

Base de datos de imágenes MEB

Se creó un conjunto de imágenes de nanotubos para la evaluación de las diferentes etapas de la metodología, cuya descripción puede leerse en la sección 3.1. Es importante que estas imágenes presenten desafíos en análisis de imagen porque ayudan a diseñar sistemas robustos.

Restauración de imagen MEB

Se realizó un estudio para identificar las principales degradaciones de imagen que afectan la segmentación de nanotubos y se encontró que estas fueron el ruido aditivo (Gaussiano) y el desenfoque. Posteriormente, se simularon estas degradaciones a las imágenes de la base de datos para poder observar el desempeño de la restauración bajo estas condiciones. Finalmente, se aplicaron las siguientes técnicas de restauración de imagen: un filtrado adaptativo de la mediana, para reducir el ruido aditivo; y un filtrado de Wiener, para tratar el desenfoque.

Segmentación de nanotubos

Se compararon cuantitativamente los siguientes métodos de segmentación para seleccionar el mejor en la metodología: umbralización, crecimiento de regiones, división y fusión de regiones, y agrupamiento k-medias. Esta comparación de métodos fue realizada mediante la evaluación visual de sus resultados de segmentación. El método que obtuvo el mejor resultado de segmentación fue agrupamiento k-medias, por esta razón fue elegido en esta etapa.

Extracción de características

Se calcularon características de interés simples y derivadas de los nanotubos como: conteo, área interna, diámetro, densidad y distancia entre estos. Para ello, se utilizaron las fórmulas descritas en la sección 2.3.3.

Validación

Se evaluó que la caracterización de los nanotubos fuera aceptable, comparando los resultados obtenidos con los de imágenes de referencia bien conocidas y con base en un error de tolerancia definido por expertos en este tipo de mediciones.

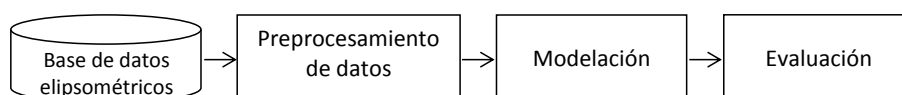


Figura 3.4: Metodología seguida en el proceso de minería de datos.

Base de datos elipsométricos

Se construyó un conjunto de datos elipsométricos de diversas muestras de nanotubos cuya descripción puede encontrarse en la sección 3.1. A partir de estas mediciones se obtuvo la matriz de datos para minería que se ve en la Figura 3.5.

Preprocesamiento de datos

Se realizó una inspección de los datos y se encontró que estaban completos, por lo que no fue necesario aplicar métodos para manejar mediciones faltantes. Por

Evaluación

Se usó el método de validación cruzada dejando uno fuera para evaluar el desempeño de los modelos y seleccionar el que mejor represente a los datos. Dicho desempeño fue medido a través del error cuadrático medio (ECM) en todos los experimentos. Se eligió este método, ya que ha demostrado ser superior a otros cuando se dispone de una cantidad limitada de datos (Cawley & Talbot, 2003).

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales que fueron obtenidos mediante la aplicación de las metodologías descritas anteriormente, así como también su discusión. Primero se muestran los del proceso de análisis de imagen y después los de minería de datos.

En la Figura 4.1 se dan a conocer los resultados de la etapa de restauración de imagen MEB. A la izquierda se encuentran las imágenes de la base de datos, las cuales fueron degradadas mediante la simulación de ruido aditivo (Gaussiano) y desenfoco. A la derecha, las imágenes restauradas después de aplicar las técnicas filtrado adaptativo de la mediana y filtrado de Wiener. Como se puede observar, la etapa de restauración de imagen MEB tiene un buen desempeño al trabajar bajo condiciones de ruido aditivo y desenfoco, porque suaviza la imagen y define con mayor claridad los bordes de los nanotubos.

Los resultados de la etapa de segmentación de nanotubos se presentan en la Figura 4.2. En escala de grises se presentan las imágenes restauradas y en binario las imágenes segmentadas luego de utilizar el método agrupamiento k-medias. Como se aprecia, la etapa de segmentación de nanotubos logró detectar la mayoría de estos como objetos binarios definidos (no fusionados). Sin embargo, también existen nanotubos que no fueron detectados por su falta de contraste con el fondo, lo cual sin duda afectó la extracción de características posterior.

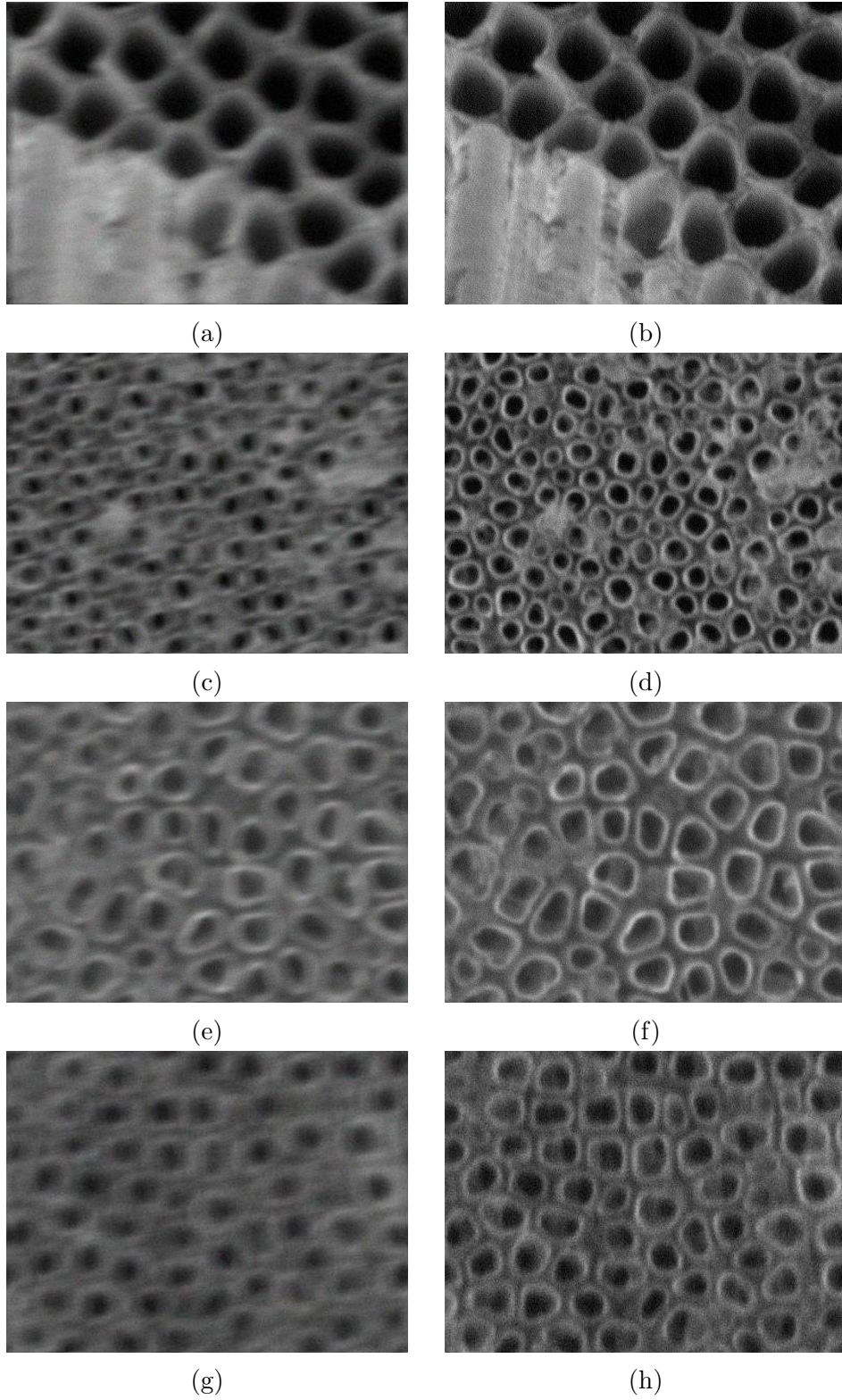


Figura 4.1: Resultados de la etapa de restauración de imagen MEB.

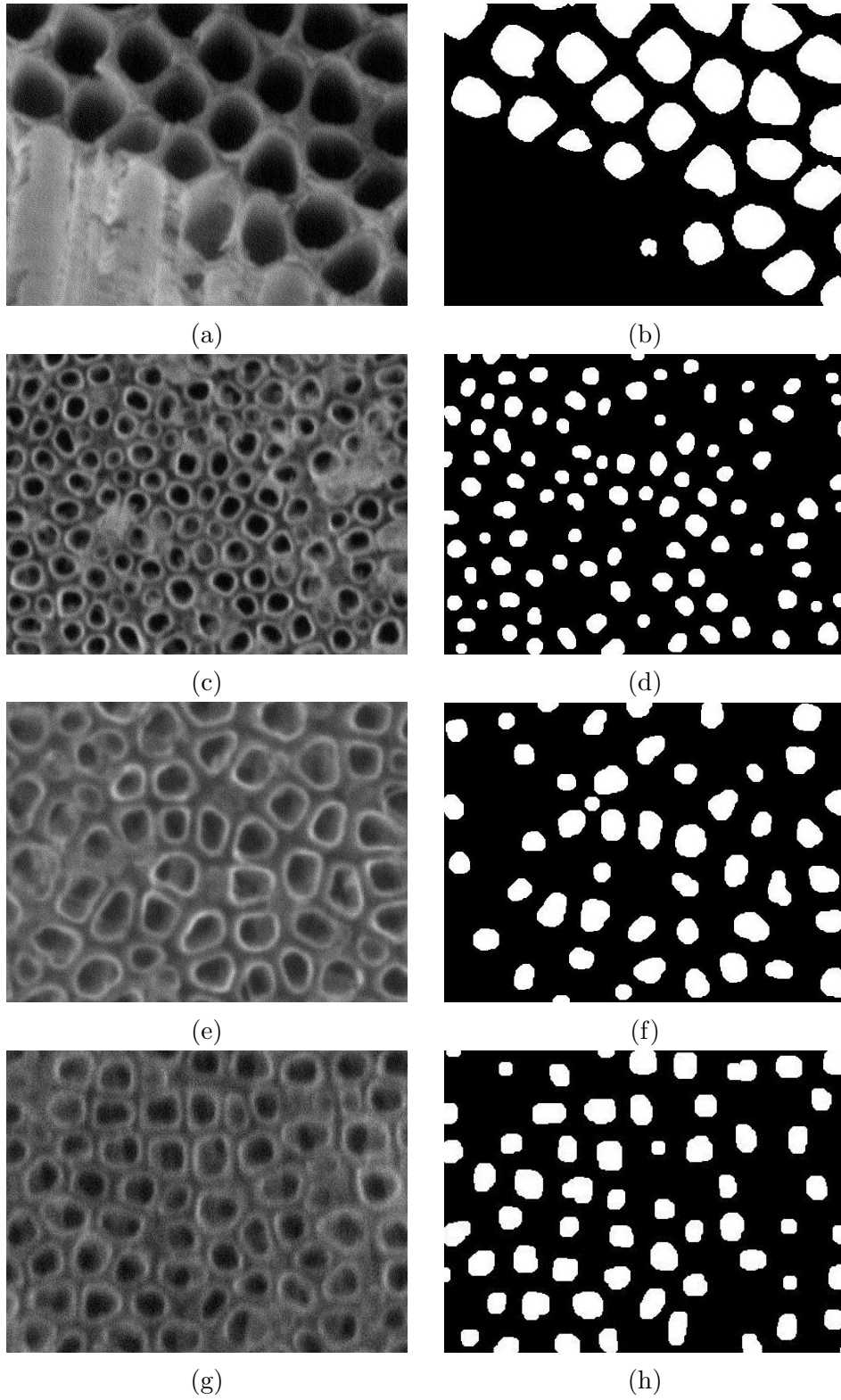


Figura 4.2: Resultados de la etapa de segmentación de nanotubos.

Al aplicar la etapa de extracción de características sobre las imágenes binarias de la segmentación se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.1. Las características calculadas fueron conteo de nanotubos, diámetro promedio, distancia entre nanotubos (DEN), área y densidad. Los resultados obtenidos con las fórmulas propuestas se presentan en la columna aproximación, mientras que los resultados correctos en la columna medición real.

Tabla 4.1: Resultados de la etapa de extracción de características.

Imagen binaria en la Figura 4.2b		
Característica extraída	Aproximación	Medición real
Conteo	29 NTs	28 NTs
Diámetro	70.28 <i>nm</i>	70.08 <i>nm</i>
DEN	27.95 <i>nm</i>	28.25 <i>nm</i>
Área	3879.30 <i>nm</i> ²	3857.26 <i>nm</i> ²
Densidad	90.62 NTs/ μm^2	87.50 NTs/ μm^2
Imagen binaria en la Figura 4.2d		
Característica extraída	Aproximación	Medición real
Conteo	101 NTs	121 NTs
Diámetro	102.71 <i>nm</i>	102.12 <i>nm</i>
DEN	22.31 <i>nm</i>	17.55 <i>nm</i>
Área	8285.45 <i>nm</i> ²	8190.53 <i>nm</i> ²
Densidad	17.41 NTs/ μm^2	20.86 NTs/ μm^2
Imagen binaria en la Figura 4.2f		
Característica extraída	Aproximación	Medición real
Conteo	48 NTs	52 NTs
Diámetro	129.87 <i>nm</i>	123.73 <i>nm</i>
DEN	21.86 <i>nm</i>	20.17 <i>nm</i>
Área	13246.72 <i>nm</i> ²	12023.77 <i>nm</i> ²
Densidad	14.37 NTs/ μm^2	15.56 NTs/ μm^2
Imagen binaria en la Figura 4.2h		
Característica extraída	Aproximación	Medición real
Conteo	61 NTs	69 NTs
Diámetro	90.70 <i>nm</i>	115.91 <i>nm</i>
DEN	21.79 <i>nm</i>	18.81 <i>nm</i>
Área	6461.08 <i>nm</i> ²	10551.94 <i>nm</i> ²
Densidad	32.44 NTs/ μm^2	36.70 NTs/ μm^2

Como puede verse en la Tabla 4.1, la aproximación obtenida para la imagen en la Figura 4.2a fue aceptable en comparación con la medición real. Este resultado es debido a la buena calidad de la imagen. El poco ruido y el alto contraste permitieron una segmentación de imagen precisa con nanotubos definidos como se muestra en la imagen binaria respectiva. Esta precisión en la segmentación de imagen fue crucial para la extracción de características posterior. Con este ejemplo, se demuestra que la metodología propuesta funciona bajo condiciones ideales.

En el caso de la imagen en la Figura 4.2c, la aproximación fue moderadamente aceptable. Una de las causas principales de este resultado fue la detección de nanotubos (101 NTs de 121 NTs). La imagen en cuestión pertenece a una muestra de nanotubos con longitudes (alturas) muy diferentes que generalmente se traduce en una falta de contraste. En otras palabras, existen nanotubos definidos y otros no tanto; estos últimos fueron confundidos con el fondo y no permitieron la segmentación correcta de la imagen con el método propuesto (agrupamiento k-medias). Un total de 20 nanotubos no fueron detectados en el conteo, lo cual afectó otras características derivadas tales como la distancia entre nanotubos (22.31 *nm* contra 17.55 *nm*) y la densidad (17.41 NTs/ μm^2 contra 20.86 NTs/ μm^2) porque estas dependen de ello.

La siguiente extracción de características fue sobre una imagen que, además de falta de contraste, también contenía ruido, ver Figura 4.2g. En esta caracterización de imagen no se obtuvo una buena aproximación del diámetro ya que hubo un error de medición de 25.21 nanómetros (90.70 *nm* contra 115.91 *nm*), que afectó el valor del área como consecuencia. Un error de esta magnitud es ciertamente inaceptable para cualquier propósito práctico. Aparentemente, este error se debe a que el preprocesamiento propuesto (filtrado de la mediana adaptativo) no logró eliminar el ruido, lo cual afectó el tamaño de los nanotubos en la segmentación. Finalmente, la falta de contraste disminuyó de nuevo el conteo.

Esta falta de contraste en las imágenes de nanotubos se debe principalmente a la topografía de las muestras y al proceso de adquisición de imagen. La gran diferencia de las longitudes de los nanotubos en la muestra ocasiona que los de

mayor altura sean mejor detectados que los de menor altura. Cuando el haz de electrones incide sobre los nanotubos de mayor altura, los electrones secundarios emitidos son atraídos fácilmente hacia el detector y convertidos en brillo para su formación en la imagen. Por otra parte, cuando el haz de electrones incide sobre los nanotubos de menor altura, una parte de los electrones secundarios emitidos son absorbidos por otros nanotubos antes de llegar al detector, disminuyendo así su brillo y afectando el contraste de la imagen.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de la etapa de preprocesamiento de datos. Como se puede observar, el subconjunto de características seleccionadas por medio del algoritmo de eliminación hacia atrás, consistió solamente de 35 características (mediciones) de un total de 7170 en la matriz de datos. En otras palabras, se eliminó un 99.51% de características irrelevantes en los datos, logrando así una reducción drástica de dimensionalidad que hizo que el problema fuera tratable.

Si se revisan con más detalle las características seleccionadas, se pueden obtener algunas proporciones de interés. Por ejemplo, el porcentaje de características que pertenece a cierta medición o ángulo de incidencia. De acuerdo con esto, se realizaron las siguientes observaciones a partir de la Figura 4.3. En el caso de las mediciones, la mayoría de las características seleccionadas pertenecen a Δ e I con 48.57% y 42.85%, respectivamente. Para la situación de los ángulos de incidencia, la mayor parte de las características seleccionadas fueron tomadas en $\theta = 75^\circ$ con 48.57%, seguido por 45° y 65° con 25.71% y 20%, respectivamente. Finalmente, la medición Ψ y los ángulos de incidencia $\theta = 55^\circ$ y 85° fueron menos representativos que los anteriores.

En el contexto de la medición del diámetro promedio de nanotubos utilizando elipsometría, la representación de los datos en una baja dimensión es importante, porque ayuda a los investigadores a comprender mejor esta actividad. Por ejemplo, la información anterior sobre las mediciones y ángulos de incidencia más representativos podría orientar el diseño de configuraciones específicas del equipo

Tabla 4.2: Características seleccionadas usando eliminación hacia atrás.

Característica			
#	Medición	Ángulo de incidencia (θ)	Longitud de onda (λ)
1	<i>I</i>	45°	304
2			305
3			307
4			369
5			370
6		55°	361
7		65°	305
8			351
9			353
10		75°	444
11			445
12			447
13			456
14			459
15			461
16	Ψ	45°	350
17		75°	261
18		266	
19	Δ	45°	332
20			436
21			784
22		65°	405
23			409
24			410
25			938
26		75°	474
27			477
28			478
29			480
30			507
31			515
32			520
33			585
34		586	
35	85°	766	

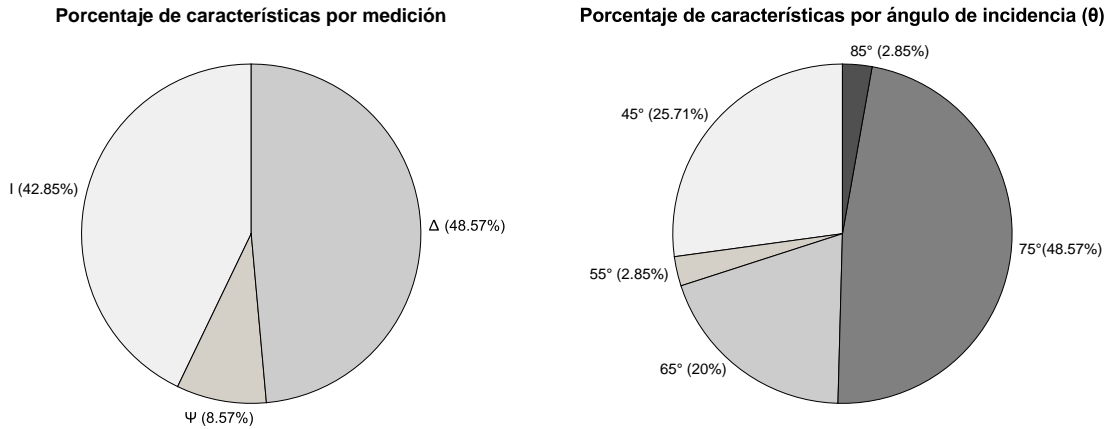


Figura 4.3: Porcentajes de características por medición y ángulo de incidencia.

(elipsómetro) según el tipo de muestra, reduciendo así la adquisición de mediciones irrelevantes y como resultado el tiempo del análisis de datos.

Los resultados de la etapa de modelación se muestran en la Figura 4.4. Esta presenta la predicción del diámetro exterior promedio de las diferentes técnicas de modelado. Al hacer una comparación, se ve claramente que el modelo SVM superó al resto de los modelos (KNN, NN y LM) porque logró una gráfica de regresión casi idéntica a la formada por los diámetros reales. Para apoyar aún más este resultado, la Tabla 4.3 muestra los desempeños de los modelos medidos con su ECM en una validación cruzada. Como se puede observar, el ECM del modelo SMV fue 0.2343, el cual es por mucho el valor más pequeño. Es importante obtener un ECM bajo cuando se miden características de un material a través de elipsometría. En la literatura, un ECM aceptable se encuentra en el rango de 1 a 20, dependiendo de la complejidad de la muestra (Woo, 2011). Cabe señalar que el ECM obtenido por el modelo SVM fue incluso menor que 1, por esta razón se eligió como el mejor.

El modelo matemático encontrado por la técnica SVM se da a conocer en la Ecuación (4.1); donde DP es el diámetro promedio, I_θ^λ la intensidad de reflexión de la luz, Ψ_θ^λ y Δ_θ^λ los parámetros elipsométricos tomados a un cierto ángulo de incidencia θ y longitud de onda λ . Como puede verse, la relación entre las

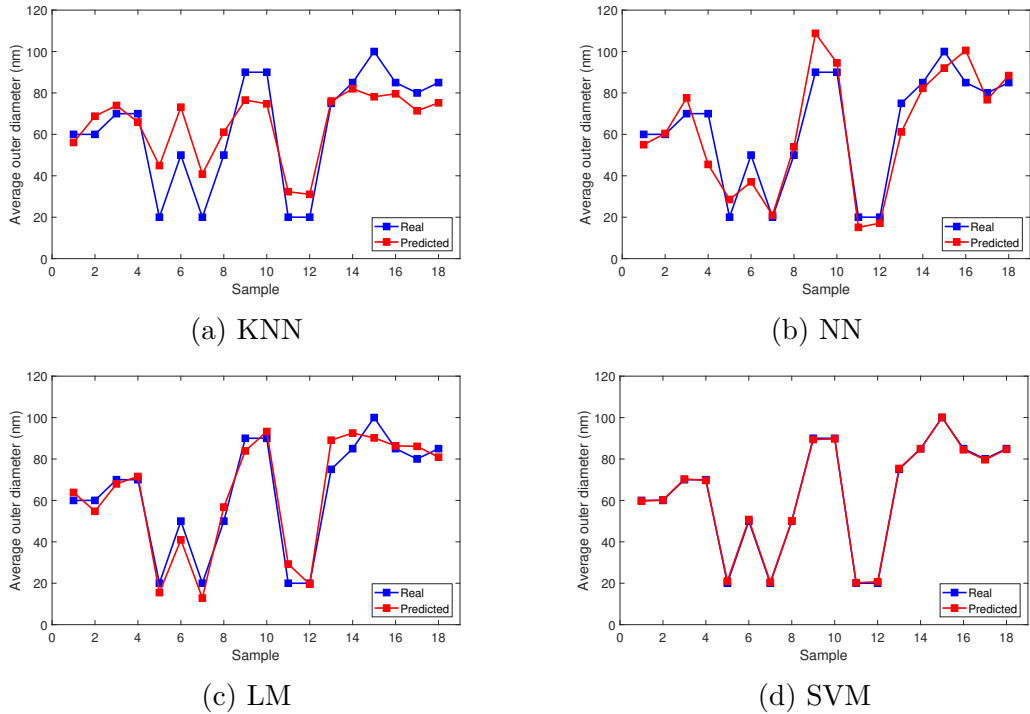


Figura 4.4: Predicción del diámetro promedio de técnicas de modelado.

Tabla 4.3: ECM de las técnicas de modelado en una validación cruzada.

Técnica de modelado	ECM
KNN	178.2803
NN	103.996
LM	43.8536
SVM	0.2343

variables de interés fue determinada ajustando una ecuación lineal. La Figura 4.5 presenta la gráfica de regresión entre los DP reales y aquellos predichos por la ecuación. También muestra su coeficiente de correlación R (entre 0 y 1), el cual mide qué tan bien el modelo puede predecir los datos. Mientras mayor sea el valor de R , mejor será el modelo para predecir los datos. El valor R obtenido fue de 0.99992, lo cual significa que el modelo predice el diámetro promedio de los nanotubos con un error muy bajo.

$$\begin{aligned}
DP = & \\
& - 1.25I_{\theta=45^\circ}^{\lambda=304} - 1.23I_{\theta=45^\circ}^{\lambda=305} - 1.22I_{\theta=45^\circ}^{\lambda=307} - 1.25I_{\theta=45^\circ}^{\lambda=369} - 1.32I_{\theta=45^\circ}^{\lambda=370} - 1.34I_{\theta=55^\circ}^{\lambda=361} \\
& - 1.63I_{\theta=65^\circ}^{\lambda=305} - 1.47I_{\theta=65^\circ}^{\lambda=351} - 1.55I_{\theta=65^\circ}^{\lambda=353} - 1.86I_{\theta=75^\circ}^{\lambda=444} - 1.93I_{\theta=75^\circ}^{\lambda=445} - 1.99I_{\theta=75^\circ}^{\lambda=447} \\
& - 2.18I_{\theta=75^\circ}^{\lambda=456} - 2.17I_{\theta=75^\circ}^{\lambda=459} - 2.16I_{\theta=75^\circ}^{\lambda=461} - 1.60\Psi_{\theta=45^\circ}^{\lambda=350} + 0.95\Psi_{\theta=75^\circ}^{\lambda=261} + 0.91\Psi_{\theta=75^\circ}^{\lambda=266} \\
& - 2.50\Delta_{\theta=45^\circ}^{\lambda=332} + 0.84\Delta_{\theta=45^\circ}^{\lambda=436} + 1.46\Delta_{\theta=45^\circ}^{\lambda=784} + 1.10\Delta_{\theta=65^\circ}^{\lambda=405} + 1.12\Delta_{\theta=65^\circ}^{\lambda=409} + 0.84\Delta_{\theta=65^\circ}^{\lambda=410} \\
& - 2.16\Delta_{\theta=65^\circ}^{\lambda=938} - 2.64\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=474} - 2.44\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=477} - 2.22\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=478} - 1.84\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=480} + 2.28\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=507} \\
& + 2.60\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=515} + 1.79\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=520} - 1.09\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=585} - 1.13\Delta_{\theta=75^\circ}^{\lambda=586} - 1.47\Delta_{\theta=85^\circ}^{\lambda=766} - 62.80
\end{aligned} \tag{4.1}$$

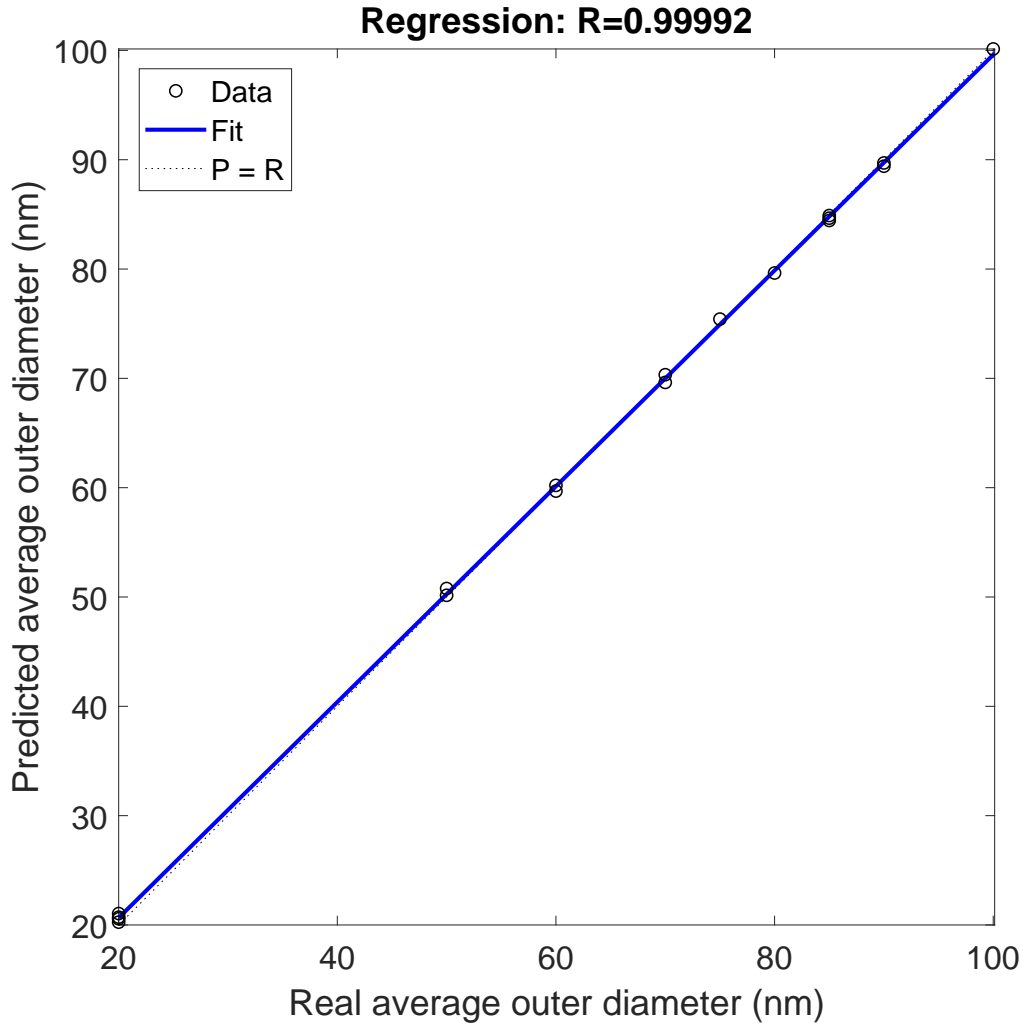


Figura 4.5: Regresión lineal entre diámetros reales y predichos.

En la Figura 4.6 se presentan los resultados de la etapa de modelación, pero esta vez la predicción de la longitud promedio de los nanotubos. Como se puede ver, nuevamente el modelo SVM obtuvo la mejor gráfica de regresión, superando al resto de las técnicas de modelado (NN, KNN, LM). Su desempeño medido a partir del ECM en una validación cruzada fue de 137.3690, el cual aunque parece aceptable, en realidad está fuera del rango deseado que es de 1 a 20. Es necesario reducir este error porque en la caracterización de nanomateriales la precisión es relevante.

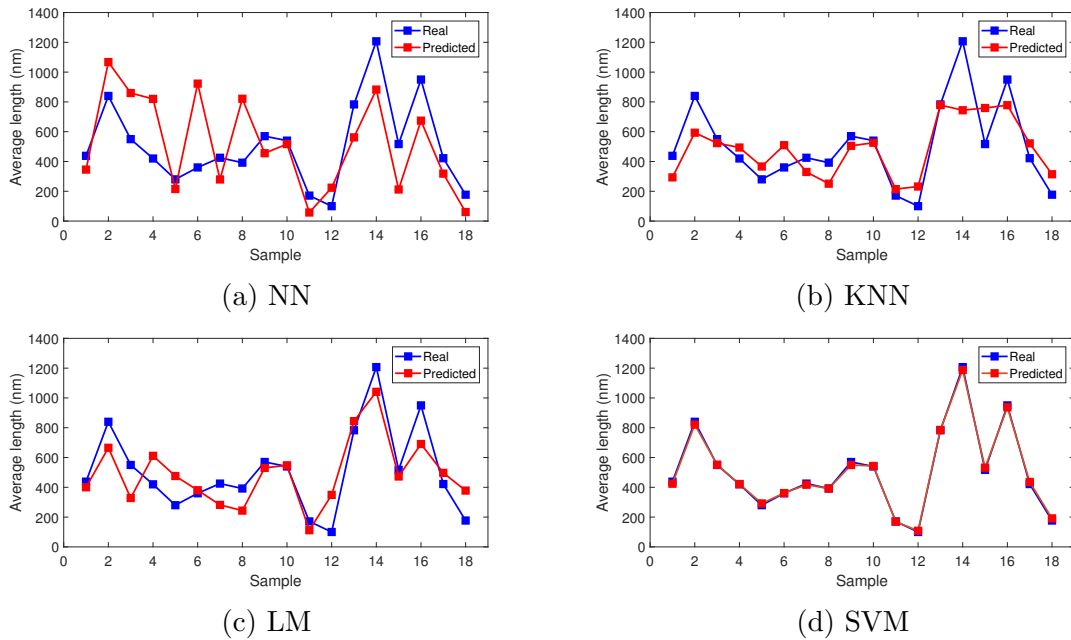


Figura 4.6: Predicción de la longitud promedio de técnicas de modelado.

La evolución del ECM obtenido por el modelo SVM al trabajar diferentes subconjuntos de las mejores características se muestra en la Figura 4.7. Aunque no se aprecia claramente, el error mencionado anteriormente de 137.3690 fue logrado con el subconjunto de las mejores 2000 características, de las cuales sólo 401 fueron seleccionadas para la creación de un modelo también lineal. Cabe mencionar que no es necesario realizar la distribución de las características seleccionadas en las diferentes mediciones y ángulos de incidencia porque seguramente esta cambie con la nueva experimentación.

Finalmente, se puede observar que el error tiende a disminuir, lo cual resulta prometedor en la búsqueda de un modelo aceptable para estimar la longitud promedio de los nanotubos, ya que se tienen aún 5170 características disponibles para análisis.

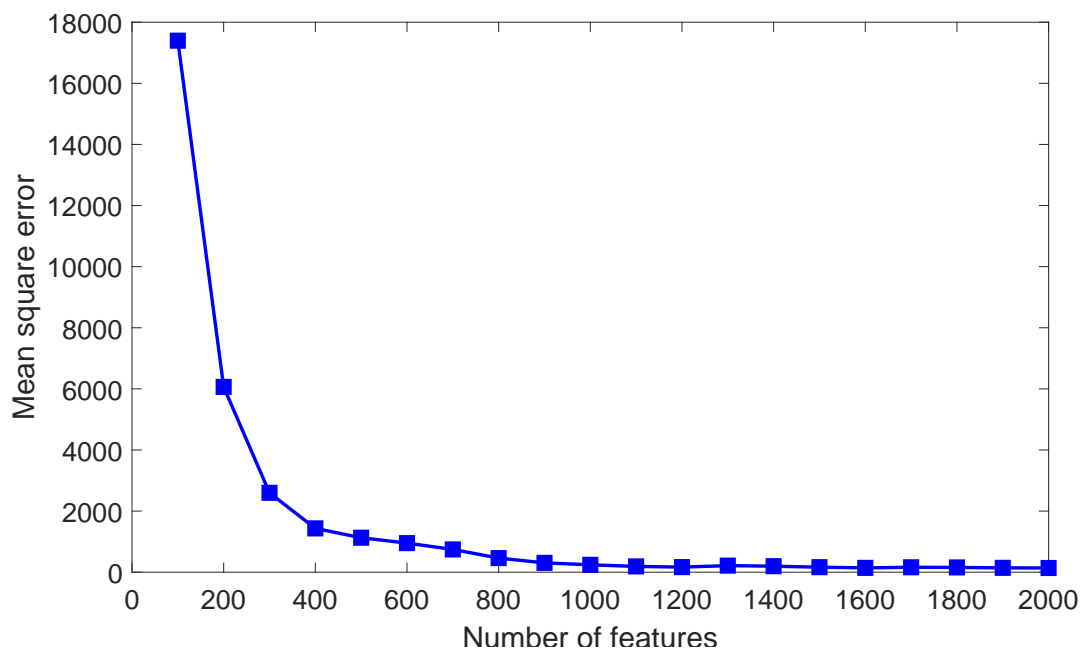


Figura 4.7: Error cuadrático medio versus número de características.

Capítulo 5

Conclusiones

A la luz de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación en análisis de imagen y minería de datos para la caracterización de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados, se puede concluir lo siguiente:

El análisis de imagen es una opción viable en el desarrollo de métodos complementarios para la caracterización de nanotubos, que aún no sustituyen a los métodos tradicionales. Aunque la metodología seguida en esta área de la investigación funciona y obtiene resultados aceptables en imágenes de buena calidad, no lo hace en otras situaciones. Por ejemplo, en el caso de imágenes de bajo contraste, la etapa de segmentación no hace una buena detección de nanotubos, afectando directamente el conteo de estos. Y para el caso de imágenes con ruido, la etapa de restauración no logra eliminarlo, impactando así el tamaño de los nanotubos (área).

Lo anterior expone la necesidad de mejorar ciertos aspectos, algunas recomendaciones para trabajo futuro son: crear una base de datos de imágenes más grande para evaluar mejor la efectividad de la metodología propuesta. Incluir técnicas de contraste en la etapa de restauración de imagen para mejorar la detección de nanotubos, e incluso considerar trabajar con formatos de imagen sin compresión para evitar degradaciones durante el almacenamiento que pudieran afectarlo. Finalmente, agregar una etapa de posprocesamiento con operaciones morfológicas (cierre) después de la segmentación para corregir las formas de los nanotubos, y

así obtener una caracterización más aproximada a las mediciones reales.

La minería de datos es una buena propuesta en la creación de modelos matemáticos para predecir características de nanotubos. Por un lado, este enfoque del estudio logra resultados de gran exactitud en todas las muestras a la hora de calcular su diámetro promedio, lo cual no sucede con el análisis de imagen. Y por otro lado, muestra resultados prometedores en la estimación de su longitud. Esta propuesta también tiene ventajas sobre los métodos tradicionales porque produce mediciones representativas y objetivas en menor tiempo; además de ser más económica y no dañar las muestras.

En el caso de la predicción del diámetro, se demuestra que la mayoría de las características seleccionadas para construir el modelo pertenecen a la intensidad de reflexión de la luz I , el parámetro elipsométrico Δ y el ángulo de incidencia $\theta = 75^\circ$; este descubrimiento reduce la complejidad del problema y facilita su comprensión. Asimismo se prueba que la técnica de modelado con el error de predicción más bajo (incluso inferior al rango manejado en la literatura) es la máquina de vectores soporte y que la relación entre sus variables predictoras y el diámetro es lineal. Por lo tanto, se recomienda usar una SVM lineal (Tipo = Nu-SVR, Epsilon = 0.001, Costo = 1 y Nu = 0.5) como modelo para calcular el diámetro.

Una sugerencia general para este enfoque del estudio consiste en la adquisición de un número mayor de muestras para experimentación, con esto se pretende validar más a fondo los modelos presentados, mejorar su generalización y aplicarlos en la medición de otras propiedades importantes de los nanotubos. Y específicamente para el caso de la longitud, se recomienda seguir analizando subconjuntos de las mejores características para reducir el error, por supuesto tomando en cuenta los tiempos de ejecución. De no lograrlo, otras opciones podrían ser cambiar el método de selección de características, incluso por un enfoque de extracción y utilizar otros modelos no lineales.

Anexos A

Implementación de metodología

A continuación se presenta una implementación de los algoritmos más importantes de las metodologías propuestas en este trabajo para la caracterización de nanotubos de TiO_2 verticalmente alineados usando el software descrito en la sección 3.2.

A.1 Análisis de imagen

A.1.1 Filtrado de la mediana adaptativo

```
breaklines
1 function f = adpmedian(g, Sm)
2     % This function performs adaptive median filtering of image.
3     if (Sm <= 1) | (Sm/2 == round(Sm/2)) | (Sm ~= round(Sm))
4         error('Sm must be an odd integer > 1.')
5     end
6     [M, N] = size(g);
7     % Initial setup.
8     f = g;
```

```

9     f(:) = 0;
10    proc = false(size(g));
11    % Begin filtering.
12    for k = 3:2:Sm
13        zmin = ordfilt2(g, 1, ones(k, k), 'symmetric');
14        zmax = ordfilt2(g, k * k, ones(k, k), 'symmetric');
15        zmed = medfilt2(g, [k k], 'symmetric');
16        procUsingLevelB = (zmed > zmin) & (zmax > zmed) & ~proc;
17        zB = (g > zmin) & (zmax > g);
18        outputZxy = procUsingLevelB & zB;
19        outputZmed = procUsingLevelB & ~zB;
20        f(outputZxy) = g(outputZxy);
21        f(outputZmed) = zmed(outputZmed);
22        proc = proc | procUsingLevelB;
23        if all(proc(:))
24            break;
25        end
26    end
27    % Output zmed for any remaining unprocessed pixels.
28    f(~proc) = zmed(~proc);
29 end

```

A.1.2 Filtrado de Wiener

```

breaklines
1 function W = WienerFilt(OrigImage)
2     % This function performs Wiener filtering of image.
3     class(OrigImage)
4     Len = 21; Theta = 11;

```

```
5 % Simulating blur in the image.
6 Psf = fspecial('motion', Len, Theta);
7 BlurQuant = imfilter(OrigImage, Psf, 'conv', 'circular');
8 class(BlurQuant);
9 % Simulating noise in the image.
10 Mean = 0;
11 Var = 0.000005;
12 BlurNoisy = imnoise(BlurQuant, 'gaussian', Mean, Var);
13 UniformQuant = (1/256)^2 / 12;
14 SignalVar = var(im2double(OrigImage(:)));
15 % Result of Wiener filtering.
16 W = deconvwnr(BlurNoisy, Psf, UniformQuant / SignalVar);
17 figure, imshow(BlurNoisy);
18 figure, imshow(W);
19 end
```

A.1.3 Agrupamiento k-medias

```
breaklines
1 function [lb,center] = adaptcluster_kmeans(im)
2 % This function performs k-means clustering of image.
3 if size(im,3)>1
4     [lb,center] = ColorClustering(im);
5 else
6     [lb,center] = GrayClustering(im);
7 end
8 end
9 function [lb,center] = GrayClustering(gray)
10 gray = double(gray);
```

```
11 % Copy value into an array.
12 array = gray(:);
13 % Intialize iteration Counters.
14 i = 0; j = 0;
15 tic
16 while(true)
17     % Initialize seed Point.
18     seed = mean(array);
19     % Increment Counter for each iteration.
20     i = i+1;
21     while(true)
22         % Initialize Counter for each iteration.
23         j = j+1;
24         % Find distance between Seed and Gray Value.
25         dist = (sqrt((array-seed).^2));
26         % Find bandwidth for Cluster Center.
27         distth = (sqrt(sum((array-seed).^2)/numel(array)));
28         % Check values are in selected Bandwidth or not.
29         qualified = dist<distth;
30         % Update mean.
31         newseed = mean(array(qualified));
32         % Check mean is not a NaN value.
33         if isnan(newseed)
34             break;
35         end
36         % Condition for convergence and maximum iteration.
37         if seed == newseed || j>10
38             j=0;
39             % Remove values which have assigned to a cluster.
40             array(qualified) = [];
```

```
41         % Store center of cluster.
42         center(i) = newseed;
43         break;
44     end
45     % Update seed.
46     seed = newseed;
47 end
48 % Check maximum number of clusters.
49 if isempty(array) || i>10
50     % Reset Counter.
51     i = 0;
52     break;
53 end
54 end
55 toc
56 % Sort Centers.
57 center = sort(center);
58 % Find out Difference between two consecutive Centers.
59 newcenter = diff(center);
60 % Find out Minimum distance between two cluster Centers.
61 intercluster = (max(gray(:)/10));
62 % Discard Cluster centers less than distance.
63 center(newcenter<=intercluster)=[];
64 % Make a clustered image using these centers.
65 vector = repmat(gray(:),[1,numel(center)]);
66 centers = repmat(center,[numel(gray),1]);
67 % Find distance between center and pixel value.
68 distance = ((vector-centers).^2);
69 % Choose cluster index of minimum distance.
70 [~,lb] = min(distance,[],2);
```

```
71     % Reshape the labelled index vector.
72     lb = reshape(lb,size(gray));
73 end
74 function [lb,center] = ColorClustering(im)
75     im = double(im);
76     red = im(:,:,1); green = im(:,:,2); blue = im(:,:,3);
77     % Copy values into an array
78     array = [red(:),green(:),blue(:)];
79     i = 0;j=0;
80     tic
81     while(true)
82         % Initialize seed Points.
83         seed(1) = mean(array(:,1));
84         seed(2) = mean(array(:,2));
85         seed(3) = mean(array(:,3));
86         i = i+1;
87         while(true)
88             j = j+1;
89             seedvec = repmat(seed,[size(array,1),1]);
90             % Find distance between Seeds and Color Values.
91             dist = sum((sqrt((array-seedvec).^2)),2);
92             distth = 0.25*max(dist);
93             qualified = dist<distth;
94             newred = array(:,1);
95             newgreen = array(:,2);
96             newblue = array(:,3);
97             % Update means.
98             newseed(1) = mean(newred(qualified));
99             newseed(2) = mean(newgreen(qualified));
100            newseed(3) = mean(newblue(qualified));
```

```
101         if isnan(newseed)
102             break;
103         end
104         % Condition for convergence and maximum iteration.
105         if (seed == newseed) | j>10
106             j=0;
107             array(qualified,:) = [];
108             center(i,:) = newseed;
109             break;
110         end
111         seed = newseed;
112     end
113     % Check maximum number of clusters.
114     if isempty(array) || i>10
115         i = 0;
116         break;
117     end
118 end
119 toc
120 centers = sqrt(sum((center.^2),2));
121 [centers,idx]= sort(centers);
122 % Analyze distances between cluster Centers.
123 while(true)
124     newcenter = diff(centers);
125     intercluster =25;
126     a = (newcenter<=intercluster);
127     centers(a,:) = [];
128     idx(a,:)=[];
129     if nnz(a)==0
130         break;
```

```
131     end
132 end
133 % Make a clustered image using these Centers.
134 center1 = center;
135 center = center1(idx,:);
136 vecred = repmat(red(:),[1,size(center,1)]);
137 vecgre = repmat(green(:),[1,size(center,1)]);
138 vecblu = repmat(blue(:),[1,size(center,1)]);
139 distred = (vecred - repmat(center(:,1)',[numel(red),1])).^2;
140 distgre = (vecgre - repmat(center(:,2)',[numel(red),1])).^2;
141 distblu = (vecblu - repmat(center(:,3)',[numel(red),1])).^2;
142 distance = sqrt(distred+distgre+distblu);
143 [~,label_vector] = min(distance,[],2);
144 lb = reshape(label_vector,size(red));
145 end
```

A.2 Minería de datos

A.2.1 Eliminación hacia atrás

```
breaklines
1 function [ subset,besteval,eval ] = backSelect( X,Y,nfeat )
2     % This function performs backward selection of features.
3     [N,c] = size(X);
4     space = 1:size(X,2);
5     subset = space;
6     exit = false;
7     count = length(subset);
8     % Backward selection algorithm.
```

```
9   while not(exit)
10       temp = zeros(1,length(subset));
11       % Start with all the features.
12       for j=1:length(subset)
13           % Progressively eliminate the least important ones.
14           cols = setdiff(subset,space(j));
15           Xn = X(:,cols);
16           % Evaluate model performance.
17           for i=1:N
18               Indtr = setdiff(1:N,i);
19               Xtr = Xn(Indtr,:); Ytr = Y(Indtr);
20               Xts = Xn(i,:); Yts = Y(i);
21               model = svmtrain(Ytr,Xtr,'-s 4 -t 0');
22               [~,mse,~] = svmpredict(Yts,Xts,model);
23               mseSVM(i) = mse(2);
24           end
25           temp(j) = mean(mseSVM);
26       end
27       % Update the feature subset.
28       count = count-1;
29       [best ind] = min(temp);
30       space(ind) = [];
31       subset = space;
32       % Condition for convergence.
33       if(count==nfeat)
34           eval(count) = best;
35           besteval = best;
36           bestset = subset;
37       % Store the best feature subset.
38       elseif(count<nfeat)
```

```
39         eval(count) = best;
40         if(best<=besteval)
41             besteval = best;
42             bestset = subset;
43         end
44         if(count==1)
45             subset = bestset;
46             exit = true;
47         end
48     end
49 end
50 end
```

A.2.2 Principal

```
breaklines
1  % This script performs a comparison of different models.
2  clc; clear;
3  load Data;
4  X = Data(:,1:end-2);
5  [N,c] = size(X);
6  Y = Data(:,end-1);
7  % Data normalization.
8  X = zscore(X);
9  % Feature selection.
10 load indSVM;
11 load subset;
12 indices = indSVM(subset);
13 X = X(:,indices);
```

```
14 for i=1:N
15     % Training and test.
16     Nts = 1;
17     Indts = i;
18     Indtr = setdiff(1:N,Indts);
19     Xtr = X(Indtr,:);
20     Ytr = Y(Indtr);
21     Xts = X(Indts,:);
22     Yts = Y(Indts);
23     % Linear models.
24     mdlSimple = LinearModel.fit(Xtr,Ytr);
25     YprLM(i) = feval(mdlSimple,Xts);
26     mseLM(i) = sum((Yts-YprLM(i)).^2)/Nts;
27     % Regression trees.
28     T = classregtree(Xtr,Ytr);
29     YprRT(i) = eval(T,Xts);
30     mseRT(i) = sum((Yts-YprRT(i)).^2)/Nts;
31     % K-Nearest Neighbor.
32     YprKNN(i) = regressionKnn(Xtr,Ytr,Xts,5);
33     mseKNN(i) = sum((Yts-YprKNN(i)).^2)/Nts;
34     % Neural Networks.
35     net = fitnet(10);
36     net.divideParam.trainRatio = 1;
37     [net,tr] = train(net,Xtr',Ytr');
38     YprNN(i) = net(Xts');
39     mseNN(i) = perform(net,Yts',YprNN(i));
40     % Support Vector Machines.
41     model = svmtrain(Ytr,Xtr,'-s 4 -t 0');
42     [YprSVM(i),mse,~] = svmpredict(Yts,Xts,model);
43     mseSVM(i)= mse(2);
```

```
44 end
45 LM = mean(mseLM);
46 RT = mean(mseRT);
47 KNN = mean(mseKNN);
48 NN = mean(mseNN);
49 SVM = mean(mseSVM);
```

Referencias

- (2011). *CompleteEASE Data Analysis Manual*. J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln. [50](#)
- CAWLEY, G. & TALBOT, N. (2003). Efficient leave-one-out cross-validation of kernel fisher discriminant classifiers. *Pattern Recognition*, **36**, 2585–2592. [42](#)
- FERRARETI, D., CASAROTTI, L., GAMBERONI, G. & LAMMA, E. (2011). Spot detection in images with noisy background. In *International Conference on Image Analysis and Processing (ICIAP)*. [18](#)
- FLORES-FUENTES, W., RIVAS-LOPEZ, M., SRGIYENKO, O., GONZALEZ-NAVARRO, F., RIVERA-CASTILLO, J. & HERNANDEZ-BALBUENA, D. (2014). Machine vision supported by artificial intelligence applied to rotary mirror scanners. In *Proceedings of the 2014 IEEE 23th International Symposium on Industrial Electronics*, 1949–1954, Istanbul, Turkey. [35](#)
- GARCIA, S., LUENGO, J. & HERRERA, F. (2015). *Data Preprocessing in Data Mining*. Springer, New York. [32](#)
- GOMMES, C., BLACHER, S., MASENELLI-VARLOT, K., BOSSUOT, C., MCRAE, E., FONSECA, A., NAGY, J. & PIRARD, J. (2003). Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, **41**, 2561–2572. [9](#)
- GONZALEZ, R. & WOODS, R. (2008). *Digital Image Processing*. Prentice-Hall, New Jersey. [10](#), [18](#)

- GONZALEZ-NAVARRO, F., STILIANOVA-STOYTICHEVA, M., RENTERIA-GUTIERREZ, L.B.M.L., FLORES-RIOS, B. & IBARRA-ESQUER, J. (2016). Glucose oxidase biosensor modeling and predictors optimization by machine learning methods. *Sensors*, **16**. 35
- GUYON, T. & ELISSEEFF, A. (2006). An introduction to feature extraction. In I. Guyon, M. Nikravesh, S. Gunn & L. Zadeh, eds., *Studies in Fuzziness and Soft Computing*, Springer, Berlin, Heidelberg. 33
- HAERI, M. & HAERI, M. (2015). Imagej plugin for analysis of porous scaffolds used in tissue engineering. *Journal of Open Research Software*, **3**. vii, 24, 27, 28
- HENK, G. (2009). *Particle Size Measurements*. Springer, The Netherlands. 24
- HUMMEL, R. (2004). *Understanding Materials Science: History, Properties and Applications*. Springer, New York. 1
- IWASAKI, Y., NAKAMIYA, T., KOZAI, R., MITSUGI, F. & IKEGAMI, T. (2011a). An image analysis algorithm to measure the diameters of carbon nanotubes. *Prz. Elektrotechniczny*, **87**, 25–9. 1
- IWASAKI, Y., NAKAMIYA, T., KOZAI, R., MITSUGI, F. & IKEGAMI, T. (2011b). An image analysis algorithm to measure the diameters of carbon nanotubes. *Przegląd Elektrotechniczny*. 17
- JAYARAMAN, S., ESAKKIRAJAN, S. & VEERAKUMAR, T. (2009). *Digital Image Processing*. McGraw Hill, New Delhi. 19
- KAMDI, S. & KRISHNA, R. (2011). Image segmentation and region growing algorithm. *International Journal of Computer Technology and Electronics Engineering*, **2**. 19
- KANTARDZIC, M. (2011). *Data mining: concepts, models, methods, and algorithms*. Wiley, New Jersey. 33
- KHAN, A. & RAVI, S. (2013). Image segmentation methods: A comparative study. *International Journal of Soft Computing and Engineering*, **3**. 19, 20

- KOHLI, R. (2012). Methods for monitoring and measuring cleanliness of surfaces. developments in surface contamination and cleaning: Detection, characterization, and analysis of contaminants. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, 107–178. [3](#)
- KUMAR, V. & MINZ, S. (2014). Feature selection: A literature review. *Smart Computing Review*, **4**, 211–229. [32](#)
- LEI, X., ZHONG-HUA, F. & WEI, F. (2011). Pitch-density-based features and an svm binary tree approach for multi-class audio classification in broadcast news. *Multimedia Systems*, **17**, 101–112. [32](#)
- LTD, J. (2009). *Scanning Electron Microscope A To Z: Basic Knowledge for Using the SEM*. [7](#)
- MAKANDAR, A. & PATROT, A. (2015). Computation pre-processing techniques for image restoration. *International Journal of Computer Applications*. [15](#)
- MOHAMMAD, A. (2007). *Carbon Nanotubes Characterization and Quality Analysis Using Artificial Intelligence*. Ph.D. thesis, Washington State University. [15](#)
- MONTGOMERY, D.C., PECK, E.A. & VINING, G.G. (2012). *Introduction to linear regression analysis*. Wiley, New Jersey. [34](#)
- MUNEESAWANG, P. & SIRISATHITKUL, C. (2015). Size measurement of nanoparticle assembly using multilevel segmented tem images. *Journal of Nanomaterials*. [20](#)
- NATH, A. (2013). Image denoising algorithms: A comparative study of different filtration approaches used in image restoration. In *Communication Systems and Network Technologies (CSNT), International Conference on IEEE*. [12](#)
- NGUYEN, B., MORELL, C. & DE-BAETS, B. (2016). Large-scale distance metric learning for k-nearest neighbors regression. *Neurocomputing*, **214**, 805–814. [34](#)

- NIEMISTO, A. (2006). *Quantitative Image Analysis Methods for Applications in Biomedical Microscopy*. Ph.D. thesis, Tampere University of Technology. 2, 17, 25
- PAJARES, G. & CRUZ, J. (2003). *Imágenes digitales. Procesamiento práctico con java*. Ra-Ma editorial, Madrid. 11
- PETROVÁ, J., MORAVEC, H., MUDROVÁ, M. & JOSKA, L. (2012). System for image analysis of nanostructured alloys. *In 2nd International Conference on Recent Trends in Structural Materials*. vii, viii, 26, 27
- RAO, C.N.R. & NATH, M. (2003). *Dalton Transactions*. 6
- ROY, P., BERGER, S. & SCHMUKI, P. (2011). Tio2 nanotubes: Synthesis and applications. *Nanoscience*, 50, 2904–2939. 1, 6
- SANKHE, P. & PATIL, M. (2011). Deblurring of grayscale images using inverse and wiener filter. *In International Conference and Workshop on Emerging Trends in Technology (ICWET), Mumbai, India*. 13
- SAYAD, S. (2011). *Real Time Data Mining*. Self-Help. 36
- SHALABI, L. & SHAABAN, Z. (2006). Normalization as a preprocessing engine for data mining and the approach of preference matrix. *International Conference on Dependability of Computer Systems*, 207–214. 32
- SUGANDI, B., KIM, H., TAN, J. & ISHIKAWA, S. (2011). *A Block Matching Technique for Object Tracking Based on Peripheral Increment Sign Correlation Image*. InTech. 22
- WEBB, D., HAMILTON, M., HARKIN, G., LAWRENCE, S., CAMPER, A. & LEWANDOWSKI, Z. (2003). Assessing technician effects when extracting quantities from microscope images. *Journal of Microbiological Methods*, 53, 97–106. 25
- WORTMANN, T. & FATIKOW, S. (2009). Carbon nanotube detection by scanning electron microscopy. *In Conference on Machine Vision Applications, Yokohama, Japan*. 11

REFERENCIAS

ZHANG, Y., FU, W. & YANG, H. (2008). Synthesis and characterization of TiO_2 nanotubes for humidity sensing. *Applied Surface Science*, 5545–5547. [8](#)