

MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE CERÁMICAS Y PIGMENTOS CERÁMICOS: MEDIDA DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

A. Tolosa⁽¹⁾, N. Alcón⁽¹⁾, F. Sanmiguel⁽²⁾, O. Ruiz⁽²⁾.

⁽¹⁾ AIDO, Instituto tecnológico de Óptica, Color e Imagen, España.

⁽²⁾ Torrecid, S.A., España.

RESUMEN

El conocimiento de las propiedades ópticas de los materiales, como los pigmentos o las cerámicas que los contienen, es un aspecto fundamental para modelar el comportamiento de la luz cuando incide sobre ellos.

En este trabajo presentamos un método para obtener el índice de refracción de cerámicas a partir de medidas de reflectancia difusa realizadas con un espectrofotómetro dotado de esfera integradora. El método se ha demostrado que es aplicable en cerámicas opacas, independientemente de que su superficie esté pulida o no, evitando así tener que recurrir a distintos métodos para medir el índice de refracción según las características superficiales del material. Este método permite emplear directamente las ecuaciones de Fresnel para calcular el índice de refracción con la reflectancia difusa medida, sin necesidad de medir únicamente la reflectancia especular. Alternativamente el método y también podría servir para medir el índice en muestras transparentes y translúcidas

La técnica se puede adaptar para determinar el índice de refracción complejo de los pigmentos. La medida de la reflectancia se fundamentaría en el método propuesto en este trabajo, pero para el cálculo de la parte real del índice de refracción, relacionada con el cambio de velocidad que sufre la luz al llegar al material, y la parte imaginaria, relacionada con la absorción de la luz en el material, se emplearían las relaciones de Kramers-Kronig.

1. INTRODUCCIÓN

El índice de refracción de un medio material es uno de sus principales parámetros ópticos. Su conocimiento explica completamente todas las propiedades ópticas del medio, y a partir de estas es posible extraer gran información sobre su estructura molecular, su composición y su comportamiento[1]. Por tanto, el índice de refracción es un parámetro básico para la generación de modelos, interpretaciones cualitativas y evaluaciones cuantitativas de las características de un material.

Como ejemplos de la importancia de este parámetro para el diseño de diferentes dispositivos y estructuras, o la caracterización de materiales podemos citar: el diseño de guías de onda, donde el índice de refracción de los medios materiales que componen la guía, por ejemplo los que forman parte una fibra óptica, determina qué modos se propagarán y su dispersión a lo largo esta; o el diseño de láseres de estado sólido, entre otros. Otra aplicación de este parámetro es en el estudio de la adulteración de líquidos o de presencia en estos de determinados compuestos, como es el caso de azúcar en zumos o vino, que se hace habitualmente con refractómetros.

También las propiedades ópticas de un pigmento pueden ser predichas a partir del índice de refracción. Este determina su opacidad, de tal modo que cuanto mayor es el índice de refracción del pigmento en relación con el índice de refracción del medio o vehículo en el cual está inmerso, mayor será la opacidad. En este contexto existen modelos capaces de simular y predecir las propiedades colorantes de un pigmento que emplean la teoría de Mie[2] para predecir la absorción y la radiación esparcida (scattering). Estos modelos requieren del índice de refracción, entre otros parámetros, como el tamaño de partícula, para su aplicación^[3].

Sin embargo, uno de los problemas que se presenta a la hora de medir el índice de refracción es cómo medirlo. En sí no es que sea extremadamente complicado, pero sí que las técnicas y aparatos que existen para medirlo están muy condicionadas a la naturaleza del medio que se desea caracterizar: gaseoso, líquido o sólido; a las características ópticas: transparente, opaco, translucido; a la morfología superficial: rugosa o lisa; etc.^[4] Por ello, una técnica que permita medir el índice de refracción en el mayor rango de medios materiales, que requiera de un único equipo sin la necesidad de inversión adicional en nuevo equipamiento en función de la tipología del material, se hace necesaria cuando el conjunto de materiales a caracterizar es de naturaleza variada.

En este trabajo presentamos una técnica que permite medir el índice de refracción de forma sencilla haciendo uso de espectrofotómetro dotado de esfera integradora. La técnica emplea las medidas de la reflectancia difusa efectuadas con dicho equipo.

2. MARCO TEÓRICO

La luz, o cualquier otra radiación del espectro electromagnético, es una forma de energía que en ausencia de cualquier medio material, es decir, en el vacío, se desplaza a una velocidad de $2.998 \cdot 10^8$ m/s. Esta velocidad es la más alta a la que la onda puede viajar y es una constante universal que se representa con la letra c . Cuando la luz atraviesa un medio material transparente interactúa con este, reduciendo su velocidad una determinada cantidad respecto a la que tendría si se propagase en el vacío. El índice de refracción es un parámetro adimensional que nos indica cuánto es mayor la velocidad de la luz en el vacío que en el medio en el que se está propagando, v . Se expresa como el cociente que hay entre la primera y la segunda,

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Es importante considerar que el índice de refracción no es el mismo para todas las longitudes de onda que componen la radiación electromagnética: depende de esta. Este fenómeno se conoce como dispersión.

De la Ec. (2), dado que ninguna radiación puede viajar a más velocidad que la luz en el vacío, se deduce que el índice de refracción de un medio material es siempre una cantidad positiva y mayor que uno, siendo uno en el vacío. En este sentido cabe indicar que recientes estudios y avances en nanotecnología han demostrado que es posible fabricar «materia nueva», no existente en la naturaleza, que puede dar lugar a índices de refracción negativos^[5]. Estos nuevos materiales no siguen las leyes conocidas de la óptica y la propagación de la luz, pudiendo dar lugar, por ejemplo, a recubrimientos que hagan los objetos invisibles. A estos nuevos materiales se les denomina *metamateriales*^[6].

Como se ha dicho, el índice de refracción de un medio material explica sus propiedades ópticas. En este sentido si la luz se propaga por el aire ($n \cong 1$) e incide sobre otro medio, por ejemplo vidrio ($n_v \cong 1,5$), se producirá, como consecuencia de este salto de índice, transmisión, reflexión y absorción.

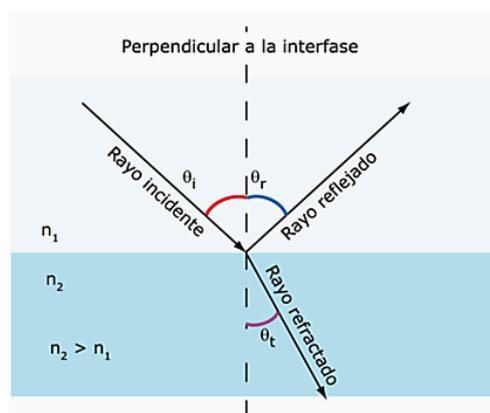


Figura 1. Reflexión especular y transmisión regular de un rayo que incide sobre un medio de índice de refracción mayor. Bajo estas condiciones el rayo transmitido se refracta acercándose a la vertical de la interfase.

En el caso anterior, la luz al transmitirse del aire al vidrio sufre una refracción, que no es más que una desviación respecto a la trayectoria que seguía en su propagación a través del aire. La desviación que sufre se explica con la Ley de Snell

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (2)$$

donde θ_i y θ_t son respectivamente los ángulos que forman con respecto a la vertical de la interfase que separa ambos medios el rayo incidente y el rayo transmitido refractado, tal como se ve en la Figura 1.

De la ecuación anterior es inmediato deducir que si el índice de refracción del medio del que viene la luz (en la Figura 1, n_1) es menor que el índice de refracción del medio al que se transmite (n_2), el rayo transmitido se aproxima a la vertical; es decir, θ_i es mayor que θ_t . Por el contrario, cuando el índice de refracción del medio del que proviene la luz es mayor que el del medio al que se transmite, el rayo transmitido se aleja de la normal. En este caso, a medida que el ángulo de incidencia va aumentando, el rayo transmitido se puede alejar tanto de la vertical que se de la situación en la que no exista realmente transmisión y toda la luz incidente se refleje. El ángulo a partir del cual esto ocurre se denomina ángulo límite, o también ángulo crítico. Cuando se da esta situación, que los rayos incidentes tengan un ángulo superior al del ángulo límite, toda la luz incidente se refleja totalmente. Se está entonces en condición de reflexión interna total. Es el fundamento de distintos equipos y técnicas para el cálculo del índice de refracción, como el refractómetro de Abbé.

La reflexión especular y la transmisión regular, las causantes respectivamente del brillo y la transparencia de los materiales, están relacionadas con el índice de refracción mediante las ecuaciones de Fresnel^[7]. Ambas cumplen una condición fundamental, y es que el rayo incidente, el reflejado especularmente y el transmitido regularmente están en el mismo plano. Respecto a la reflexión especular se deduce fácilmente de la Ec. (2) que el ángulo incidente y el reflejado tienen el mismo ángulo.

La reflexión se puede medir y valorar mediante la reflectancia, que no es más que la razón entre la intensidad de la radiación reflejada y la radiación incidente. Mediante las ecuaciones Fresnel, es posible relacionar la reflectancia con el índice de refracción según

$$R = \left(\frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \right)^2 \quad (3)$$

Cuando la incidencia es perpendicular ($\theta_i = 0$) y el medio desde el que incide la radiación es el aire, la Ec. (3) se simplifica como:

$$R = \left(\frac{1 - n_2}{1 + n_2} \right)^2 \quad (4)$$

Las dos relaciones anteriores son importantes y cuantifican, por ejemplo la reflexión especular de un vidrio o un material cerámico en el aire.

La transmisión se puede medir y cuantificar mediante la transmitancia como la razón entre la intensidad de la radiación transmitida y la radiación incidente. Cuando no hay pérdidas de intensidad a causa de la absorción de la radiación, la transmitancia se relaciona con la reflectancia como

$$1 = R + T \quad (5)$$

donde T es la transmitancia del medio. Esta Ec. responde a la ley de conservación de la energía, y asume que toda la intensidad de energía de la radiación incidente, I_0 , ha sido reflejada y/o transmitida.

Cuando existe absorción en el medio hay que considerar las pérdidas de energía respecto a la energía incidente, incorporando esta porción de energía absorbida en la expresión anterior:

$$1 = R + T + A \quad (6)$$

donde A es la absorción del medio.

La absorción de un medio también es posible explicarla por medio del índice de refracción. En este caso, hay que considerar que este parámetro resulta un número complejo:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (7)$$

donde i representa la unidad imaginaria dada por $i = \sqrt{-1}$. La parte real, n , se corresponde con el cambio de velocidad que experimenta la luz al viajar por un medio; es decir, el índice de refracción tal como se ha definido antes. La parte imaginaria, k , denominada coeficiente de extinción, está vinculada a la absorción del material. Se relaciona con esta por medio de su coeficiente de absorción según

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (8)$$

Al igual que ocurre con la parte real, la parte imaginaria también depende de la longitud de onda.

3. MÉTODO

Dado que nuestro objetivo ha sido establecer un método asequible y relativamente sencillo para calcular n_r , inicialmente realizamos un análisis de aquellas técnicas o estrategias que podrían seguirse para tal fin.

Es conocido que la ecuación de Fresnel (3) es muy apropiada para obtener el índice de refracción a partir de la medida de la reflectancia de materiales que reflejan especularmente; es decir, brillantes. Por tanto, su aplicación se restringe generalmente a superficies más o menos pulidas, como es el caso de muchas cerámicas. En las cerámicas que presentan cierto brillo se pueden emplear otras técnicas para medir n_r , como la elipsometría, que permite medir incluso la parte compleja del índice de refracción; técnicas que involucran la medida del ángulo límite; o técnicas que involucran la medida del ángulo de Brewster^[7], relacionado este con la polarización de la luz reflejada. En este último caso la cerámica debe ser altamente reflejante.

Sin embargo, no siempre la superficie esta pulida, y en tal caso las técnicas anteriores no son aplicables. De aquí el interés por disponer de una técnica que permita medir el índice de refracción en el mayor rango de materiales posibles, sin que sus características superficiales sean un condicionante.

Cuando la superficie de un medio material presenta irregularidades y sobre esta incide luz, a nivel macroscópico la reflexión que se produce ya no es especular, puesto que el rayo incidente y el reflejado no están ni en el mismo plano ni tienen el mismo ángulo. En este caso la energía de la radiación incidente se distribuye por toda la superficie del material una vez reflejada (Fig. 2 a la derecha). Esta distribución no necesariamente tiene que ser uniforme. A la radiación reflejada en las condiciones anteriores se le denomina radiación difusa y se caracteriza mediante la reflectancia difusa. Este tipo de reflectancia es la causante, entre otras cosas, del aspecto mate de las superficies que presentan cierta rugosidad. En este tipo de superficies la reflectancia difusa es posible medirla con espectrofotómetro dotado de una esfera integradora. Un esquema simplificado de una esfera integradora es el que se puede ver en la Figura 3.

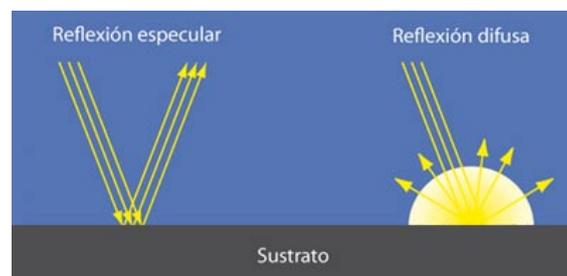


Figura 2. Reflexión especular y reflexión difusa. En el primer caso los rayos son reflejados con el mismo ángulo con el que incidieron. Además el rayo incidente y el reflejado están en el mismo plano. En el segundo caso, a causa de las irregularidades superficiales, la energía del haz reflejado no se concentra en la dirección especular, sino que se distribuye sobre la superficie del sustrato.

En nuestro caso, para medir el índice de refracción de superficies mates rugosas, partimos de la suposición de que por el hecho de su irregularidad superficial, la energía de la radiación especular que se observaría si la superficie estuviera perfectamente pulida, y que cumpliría con la ley de Snell y las ecuaciones de Fresnel, se halla repartida por toda la superficie del material, ya que la luz incidente se refleja en todas las direcciones y planos perpendiculares a dicha superficie. Dado que con una esfera integradora es posible medir la energía total difundida por toda la superficie, reflejada por esta, es posible suponer que el total de esta energía de la radiación difusa sería muy similar a la energía reflejada especularmente si el material estuviera pulido, ya que el índice de refracción es una propiedad intrínseca del material y no de la superficie de este.



Figura 3. Esquema de una esfera integradora para medidas de reflectancia difusa con geometría 8°/d. La luz entra en la esfera integradora formando un ángulo de 8° respecto a la vertical del sustrato a medir. La luz difundida por este sustrato es colectada en el interior de la esfera, donde posee un recubrimiento blanco altamente reflectante. Tras múltiples reflexiones la luz sale de la esfera hasta que llega al detector.

Bajo esta suposición sería posible calcular el índice de refracción de un material rugoso midiendo la reflectancia difusa de la superficie con un espectrofotómetro dotado de esfera integradora, e introducir este dato en la ecuación de Fresnel como si tal radiación difusa fuera especular.

Para comprobar la bondad de la hipótesis y verificar que es posible obtener el índice de refracción de una superficie rugosa a partir de medidas de reflectancia difusa, se midió la reflectancia difusa de una cerámica negra perfectamente pulida de índice de refracción conocido. Posteriormente esta cerámica fue sometida a dos procesos distintos de abrasión con el fin de obtener una superficie semimate con el primero, y totalmente mate con el segundo. La reflectancia espectral difusa, con la componente especular incluida, en el rango comprendido entre 400 nm y 800 nm fue medida al final de cada uno de estos procesos de abrasión empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 800 dotado de esfera integradora. La reflectancia se midió para cada nanómetro en el rango antes indicado. Los resultados de reflectancia obtenidos se emplearon para calcular el índice de refracción, comparando el valor obtenido en cada caso con el valor de referencia del índice de refracción de la cerámica.

Para obtener el índice de refracción de referencia se empleó una técnica convencional cuando se trata de medir el índice de refracción de materiales altamente brillantes que consiste en medir el ángulo de Brewster (que es el ángulo para el que se anula la componente paralela (polarización durante la reflexión) de la luz reflejada).

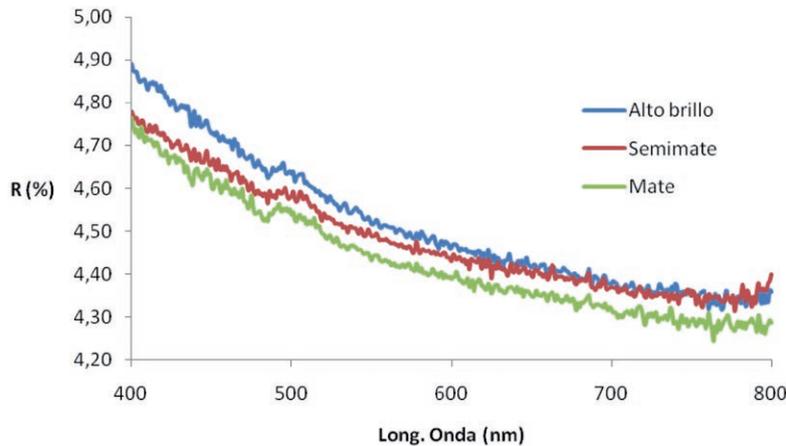


Figura 4. Reflectancia difusa, con componente especular incluida, de una cerámica negra. La muestra de alto brillo corresponde a la cerámica pulida. Las muestras semimate y mate corresponden, respectivamente, a la misma muestra anterior sometida a dos procesos distintos de abrasión

4. RESULTADOS

La Figura 4 muestra los valores de reflectancia obtenidos para cada una de las cerámicas, pulida, semimate y mate, medidas en las condiciones indicadas antes. Como se puede apreciar, existe una pequeña diferencia entre la reflectancia de la cerámica de alto brillo y la reflectancia de la misma cerámica cuando ha sido totalmente mateada. Para la semimate, las diferencias son menores hacia las longitudes de onda más largas. Esto se debe fundamentalmente a un aumento de la absorción a consecuencia de la rugosidad generada. Las pérdidas por difusión de la luz no se han tenido en cuenta en los cálculos de reflectancia de las superficies semimate y mate, aunque existen modelos para cuantificar dicha absorción. Esto permite corregir la reflectancia mejorando la precisión que se obtiene posteriormente en el cálculo del índice de refracción.

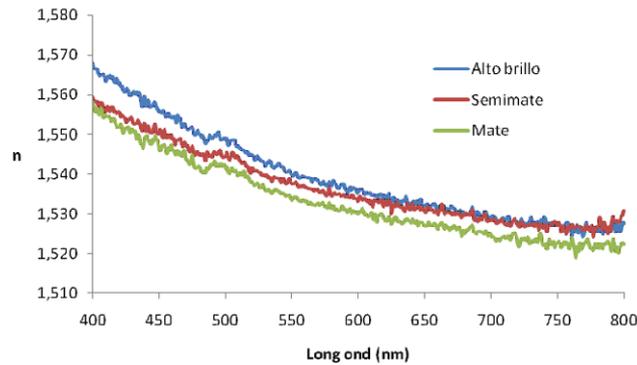


Figura 5. Índice de refracción calculado a partir de medidas de reflectancia difusa sobre la cerámica con distintos tratamientos superficiales.

A partir de los valores de reflectancia, se ha obtenido el índice de refracción. La Figura 5, muestra gráficamente el valor del índice de refracción para cada longitud de onda en el rango del visible. Como en el caso anterior también se aprecia esa diferencia entre las muestras mateadas y la pulida. Para contrastar la bondad de los resultados obtenidos el índice de refracción de la cerámica pulida fue medido para una longitud de onda de 589 nm empleando la técnica del ángulo de Brewster. El valor del índice obtenido mediante esta fue de 1,536 nm y sirve de referencia para compararlo con el que se obtiene al emplear la técnica propuesta en este trabajo. Los resultados de esta comparación se pueden ver en la Tabla I. La variación relativa es muy pequeña, por lo que el método propuesto ofrece una precisión similar a la que se obtiene con la técnica clásica de medida del ángulo de Brewster.

Índice de refracción en 589 nm			
Referencia	Alto brillo	Semimate	Mate
1,536	1,538	1,535	1,531
Variación relativa respecto al patrón (%)			
	1,001	0,999	0,997

Tabla I. Valores del índice de refracción, de referencia y calculados para la cerámica con distintos tratamientos superficiales y la variación relativa de estos respecto al de referencia.

5. CONCLUSIONES

El índice de refracción es un parámetro fundamental en la caracterización de los medios materiales, pues de él depende sus principales propiedades ópticas. Sin embargo, no existe una única técnica que permita valorarlo en todos ellos, independientemente de su naturaleza o características superficiales: gaseoso, líquido, sólido, rugoso, pulido, turbio, etc.

En este trabajo se ha presentado una técnica válida para medir el índice de refracción de materiales sólidos que presentan gran absorción, independientemente

te de que la superficie de estos esté muy pulida, sea muy brillante, o presente rugosidades y aspecto mateado. La técnica emplea un espectrofotómetro con de esfera integradora para medir la reflectancia difusa. A partir de esta reflectancia medida, empleando las ecuaciones de Fresnel, es posible obtener el índice de refracción del material. Los resultados obtenidos demuestran que el método ofrece resultados con una precisión similar a la que se obtiene en la medida del índice de refracción de la misma cerámica cuando está muy pulida a partir de medidas del ángulo de Brewster. Esta técnica es habitual emplearla para medir el índice de refracción, la parte real, de materiales altamente brillantes, por lo que la técnica descrita supone una mejora al poder aplicarse en superficies rugosas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Fox, "Optical Properties of Solids", (Oxford University Press, New York, 2001)
- [2] G. Mie, "Beitraige zur Optik truber Medien, speziell kolloidalen Metallosungen", Ann. Phys. (Leipzig) 25, 377-445 (1908).
- [3] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles" (Wiley, New York, 1983).
- [4] S. Singh, "Refractive Index Measurement and its Applications ", Physica Scripta, vol. 65, 167-180 (2002).
- [5] R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz, "Experimental Verification of a Negative Index of Refraction", Science 292, 77 (2001).
- [6] D. R. Smith, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire, "Metamaterials and Negative Refractive Index", Science 305, 788 (2004).
- [7] M. Born and F. Wolf "Principles of Optics" (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).