

Condiciones críticas en las mediciones cuantitativas de reflectancia. Errores sistemáticos.

por VENDRELL-SAZ, Mario* y LÓPEZ-SOLER, Àngel**

* Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.
** Instituto Jaime Almera, CSIC. Barcelona.

ABSTRACT

This report establishes the critical conditions that must be met when obtaining the optical constants (n and k) of an opaque material, by measuring its reflectivity in two media of different refractive index.

RESUMEN

Se establecen las condiciones críticas que necesariamente tienen que cumplirse cuando se pretende calcular las constantes ópticas (n y k) de un material opaco, mediante las mediciones de reflectancia en dos medios de distinto índice de refracción.

INTRODUCCIÓN

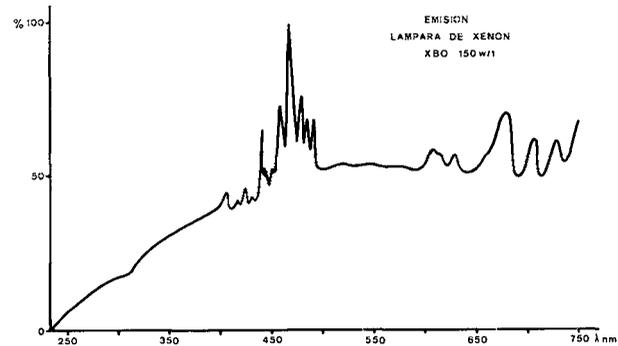
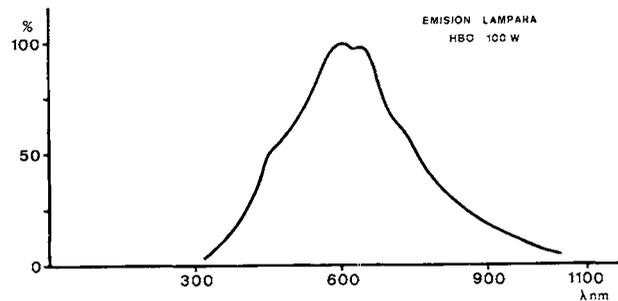
El Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona, y la Sección de Mineralogía del Instituto «Jaime Almera» del CSIC han venido obteniendo datos cuantitativos de reflectancia desde la década de los sesenta. Durante todo este tiempo se han establecido las curvas de dispersión de un considerable número de minerales absorbentes, obtenidas con el fin de colaborar en la edición de las Tablas Internacionales que permiten la identificación de este tipo de minerales mediante determinaciones cuantitativas fotométricas (Cervelle y Caye, 1968).

Sin embargo, los últimos avances tecnológicos introducidos en los equipos de medición, hacen posible obtener con una mayor exactitud y precisión los datos experimentales. Ello ha permitido abordar la interpretación física del comportamiento de estos materiales. Para esto se requiere la eliminación del máximo número posible de fuentes de error, que pueden atribuirse bien al sistema de medición, bien al operador (Cervelle et al., 1978).

En este sentido hay que distinguir dos clases fundamentales de errores: los sistemáticos y los estadísticos. Los errores sistemáticos son debidos a un defectuoso ajuste del aparato utilizado, o a un fallo del operador. Este tipo de errores provoca que los valores experimentales obtenidos se desplacen siempre en un mismo sentido con respecto al valor real.

Los errores estadísticos son intrínsecos al método y no tienen una dispersión constante respecto al valor real.

Por regla general, cuando realizamos una medición tenemos errores de ambos tipos. Los errores estadísticos pueden ser minimizados realizando un elevado número de medicio-



Figs. 1. y 2. Curvas espectrales de emisión de las lámparas utilizadas en este trabajo.

nes, cosa que no sucede con los errores sistemáticos, que como hemos advertido se repiten en el mismo sentido cada vez que llevamos a cabo una medición (Piller, 1977).

En este trabajo se estudian las posibles fuentes de errores sistemáticos, y se establecen las condiciones óptimas de medición a fin de reducirlos a su mínima expresión.

El tratamiento matemático que reciben los errores estadísticos ha sido motivo de otros trabajos anteriores (Piller, 1960; 1967).

CONDICIONES ÓPTIMAS DE MEDICIÓN

Las condiciones que vamos a establecer han sido analizadas semicuantitativamente y están referidas al equipo de

microfotometría Zeiss, que es el que dispone este Laboratorio, y que ha sido descrito por Simpson (1973) y Vendrell-Saz (1975). Sin embargo las condiciones óptimas de trabajo son aplicables a cualquier microscopio fotométrico convenientemente equipado (Galopin y Henry, 1972).

Equipo de iluminación. Debe constar de estabilizador, lámpara, modulador de luz y monocromador. Una lámpara de bajo voltaje y alta potencia (HBO 100 W 12 V de filamento cuadrado y plano) en las regiones del visible e infrarrojo; y otra de chispa, de xenon (XBO 150 W) que da un espectro constante en la región del ultravioleta (figs. 1 y 2).

Ambas lámparas deberán ir montadas en un dispositivo que permita su centrado, y acopladas a una caja que actúe de radiador térmico. La alimentación en cada caso se realiza mediante equipos transistorizados que garantizan la máxima estabilidad del flujo luminoso. Entre la lámpara y el monocromador conviene intercalar un modulador de luz que esencialmente es un disco giratorio movido por un motor sincrónico que provoca interrupciones en el haz luminoso, de modo que se obtiene luz oscilante con una frecuencia de 50 Hz. De esta manera se reducen los fenómenos de «ruido» y «tiempo muerto» característicos de los fotomultiplicadores (Bermudez Polonio, 1967).

Los monocromadores de prisma permiten la máxima exactitud en la selección de las longitudes de onda.

Fotomultiplicadores. Como equipo de detección es necesario utilizar fotomultiplicadores que cumplan que su respuesta espectral sea más amplia que el rango de longitudes de onda a medir. Por ello se hace imprescindible cuando se efectúan mediciones desde 250 a 1100 nm el empleo de distintos fotomultiplicadores, de modo que sus curvas espectrales tengan una zona de respuesta común. De esta forma es posible realizar un perfecto ajuste entre las dos curvas de dispersión obtenidas (fig. 3).

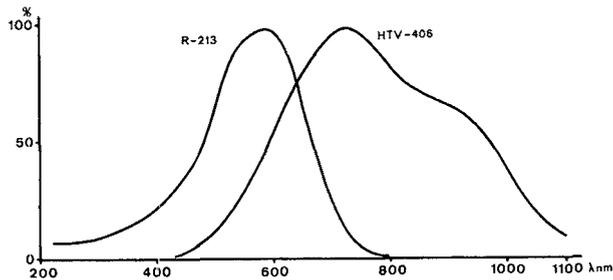


Fig. 3. Curvas espectrales de respuesta de los fotomultiplicadores.

En principio la respuesta de los fotomultiplicadores es casi lineal, pero presentan una curva respuesta-tiempo tal como la que se muestra en la figura 4.

Por este motivo es necesario conectar la unidad de excitación del fotomultiplicador unos 30 minutos antes de iniciar las mediciones, con el fin de asegurarnos de que éstas se efectúan en la zona lineal de respuesta.

Centraje del microscopio. Evidentemente un correcto centrado del microscopio es absolutamente necesario, incluso en los casos en que únicamente se realicen observaciones. Cuando se trata de obtener mediciones cuantitativas, el centrado ha de ser convenientemente revisado antes de cada serie de mediciones, procediéndose, si es necesario, al ajuste correcto de acuerdo con las condiciones críticas de Köhler (Besteiro, 1972). No se han efectuado mediciones con el microscopio descentrado ya que es absurdo suponer la

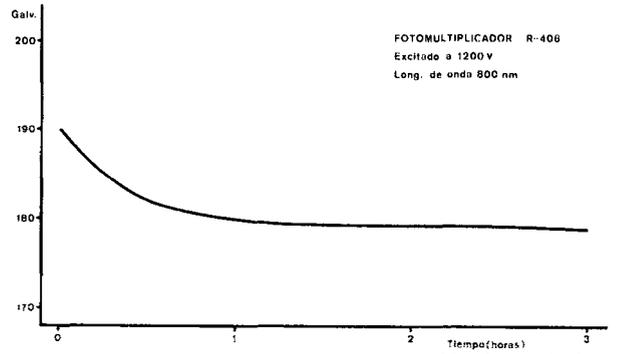


Fig. 4. Curva de respuesta del fotomultiplicador HTV 406 en función del tiempo de excitación.

realización de éstas sin el previo ajuste del microscopio y por consiguiente no se ha cuantificado el error a que ello da lugar.

Únicamente hay que destacar que cuando se pretende obtener luz polarizada en la región infrarroja del espectro es necesario utilizar un prisma de Nicol, y en este caso los rayos luminosos deben recorrer un camino óptico mayor, dando lugar a que no sea posible enfocar sobre la muestra la imagen del diafragma de campo (fig. 5).

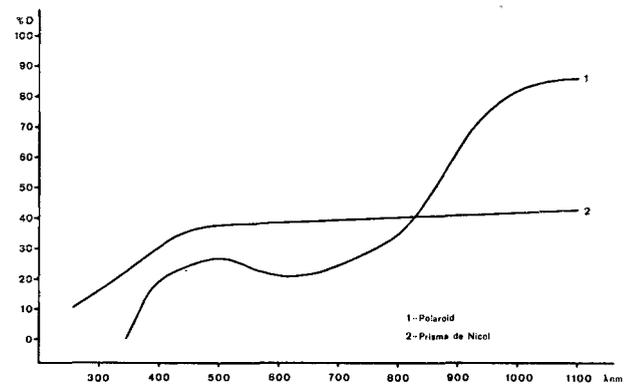


Fig. 5. Curvas de transmisión del prisma de Nicol y de la lámina de polaroid. Nótese que para longitudes de onda mayores de 800 nm la lámpara de polaroid no polariza la luz.

No obstante, y de acuerdo con Piller (1974, comunicación personal) los errores introducidos por esta causa son minimizados si limitamos con el diafragma de medición los bordes desenfocados del diafragma de campo.

Pulido de los ejemplares. Es un factor de capital importancia cuando se efectúan mediciones cuantitativas el que la superficie a fotometrar este total y absolutamente exenta de imperfecciones de pulido o inclusiones. Por consiguiente el control de la superficie debe realizarse de un modo sistemático con todas las muestras y siempre previamente al proceso de medición. El método más aconsejable de control de la superficie es utilizar el sistema de contraste interferencial según Nomarski.

Si la superficie de las muestras presenta algún tipo de rayado, éste produce una dispersión de la luz incidente, de modo que una parte de ella no es recogida por el objetivo, con lo que queda falseada la medición. Si la superficie de la muestra presenta un rayado finísimo, apenas perceptible con un objetivo convencional, su influencia puede traducirse en un descenso de los valores de reflectancia que en algunos casos puede llegar a ser de hasta un cuatro por ciento.

Otra de las causas de error que pueden atribuirse al estado de las superficies es el caso de su oxidación. Se ha observado que materiales como el plomo, la plata, el cobre, etc., forman en su superficie una película de óxido prácticamente invisible, pero que introduce un error relativamente grande en las lecturas. Este óxido puede llegar incluso a aparecer antes de una hora después de haberse efectuado el pulido, y su influencia en el poder reflector puede llegar a ser de hasta un 10 por ciento en el plomo, y de un 2 por ciento en la plata.

Normalmente el tiempo del proceso de medición es mayor que el mínimo necesario para que aparezca la capa de óxido, y por consiguiente es conveniente adoptar un sistema de protección del ejemplar. La protección se logra envolviendo la muestra en una atmósfera inerte que en nuestro caso se ha logrado proyectando nitrógeno sobre la muestra mientras duran las mediciones en aire, creando alrededor de la misma una atmósfera muy empobrecida en oxígeno que retrasa considerablemente el tiempo de oxidación.

Nivelación de las muestras. La técnica de la microfotometría se realiza mediante comparación del ejemplar objeto de estudio con una superficie estandar, ambas deben colocarse rigurosamente perpendiculares al eje del microscopio.

Se ha observado que un muy ligero desnivel introduce un error sistemático en las mediciones, que normalmente no suele sobrepasar el uno por ciento.

Si la desnivelación es muy grande, puede llegar el caso de que los datos obtenidos estén completamente alejados de la realidad. Cuando son necesarios datos de gran exactitud, como en el caso del cálculo de las constantes ópticas del material, es necesario reducir al mínimo posible este desnivel, para ello los ejemplares se colocan en una platina scanning con movimiento en x y y que puede ser comandada por una computadora.

Sobre esta platina se adaptan dos portamuestras magnéticos provistos en su base de un dispositivo con muelle que presionan la muestra. La perfecta nivelación se logra mediante tres tornillos que permiten que la superficie quede perpendicular al eje del microscopio.

El empleo de este tipo de platina se justifica porque una vez conseguida la nivelación se mantiene durante todo el proceso, evitando de esta forma que se desnivelen los ejemplares manipulados.

Parfocalización. La no parfocalización simultánea del ejemplar y del estandar es una de las principales causas de error en las mediciones de la reflectancia. Para que una lectura sea correcta, ambas superficies deben estar perfectamente enfocadas cuando se procede a efectuar mediciones. Se ha comprobado que un ligero desenfoco de una de las muestras introduce un gran error en la medición. No obstante, si el desenfoco es de la misma magnitud en ambas, el error cometido es prácticamente despreciable. Para lograr un ajuste perfecto se ha procedido a colocar los moldes magnéticos antes descritos sobre sendos planos inclinados móviles mediante tornillos.

Como las mediciones de reflectancia se realizan con luz monocromática, la distancia focal varía a medida que cambiamos la longitud de onda, no obstante, como la variación afecta por igual al ejemplar y al estandar no es preciso ajustar el enfoque en cada longitud de onda, sino que basta con enfocar correctamente la primera vez.

Para comprobar lo anteriormente expuesto se ha establecido la curva de dispersión del enfoque para cada longitud de onda operando del siguiente modo: en primer lugar enfocando a 545 nm y no variando el enfoque en las demás longitudes de onda; y en segundo lugar realizando la medición después de enfocar en cada una de las longitudes de onda. Los resultados experimentales obtenidos en una serie de minerales de

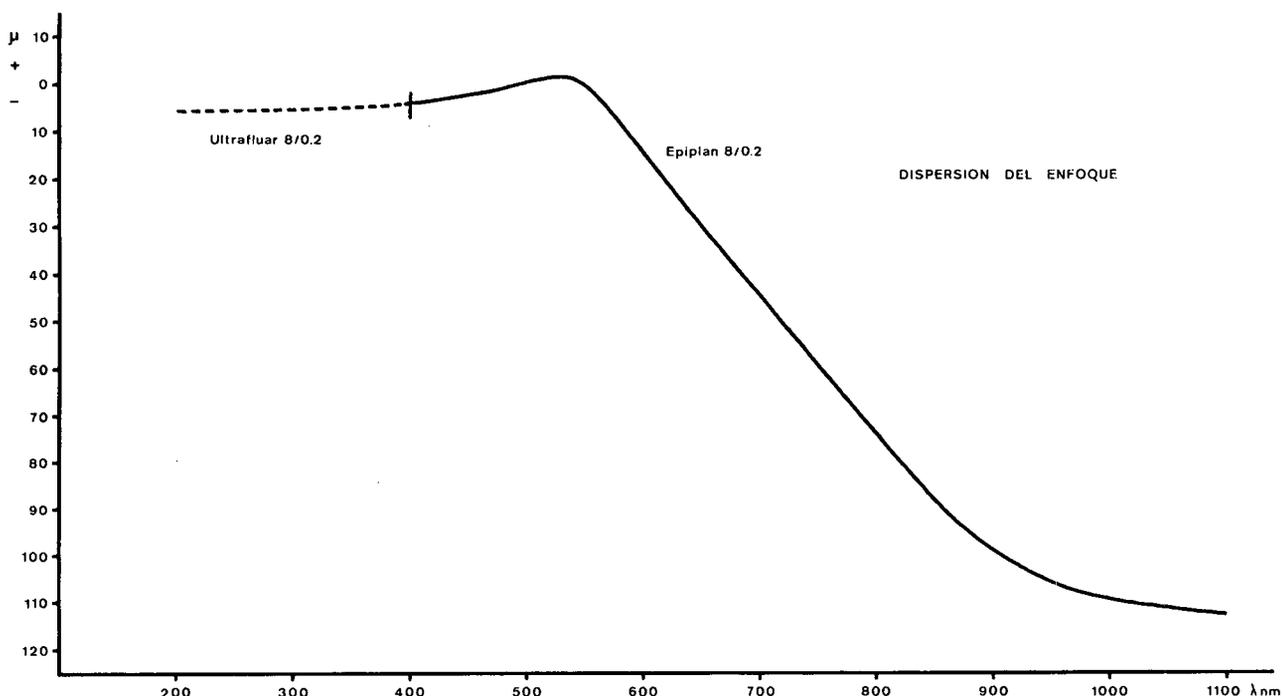


Fig. 6. Curva de dispersión del enfoque de los objetivos utilizados en las mediciones de reflectancia en aire.

distinta reflectancia son perfectamente concordantes (fig. 6).

Calibrado de los standards. Naturalmente es condición indispensable que la superficie utilizada como standard esté perfectamente calibrada, por lo que es recomendable efectuarla en todas las longitudes de onda en las que se va a trabajar.

Las normas de la COM recomiendan utilizar como standard un cristal de carburo de silicio, variedad negra, que es el que ofrece mayores garantías de reproductividad de los datos.

a) Calibrado de la zona visible e infrarroja del espectro.

Las calibraciones en esta región del espectro de los standards para microscopía de reflexión las vienen realizando desde hace años en el National Physics Laboratory de Londres, en los Laboratorios de Carl Zeiss, en Göttingen, y desde 1976 en los Laboratorios del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona (Nogués, 1976).

En los tres laboratorios se trabaja con el denominado «método directo», que utiliza como comparación el haz de luz procedente de la lámpara. Pero, además, en Barcelona se ha puesto a punto un método que permite establecer experimentalmente la reflectancia en distintos medios de inmersión, lo que supone una enorme ventaja (Nogués, 1976), ya que hasta entonces los datos de reflectancia en un medio de inmersión se deducían mediante cálculo a partir de los datos de reflectancia en aire, suponiendo nulo el coeficiente de absorción.

b) Calibrado en la zona ultravioleta del espectro.

Establecer con exactitud el calibrado del carburo de silicio en la región ultravioleta representó un considerable problema, ya que no es posible la utilización del método directo porque hasta este momento no está equipado con óptica de cuarzo.

El problema quedó resuelto mediante el microscopio fotométrico midiendo la reflectancia del carburo de silicio utilizando como superficie de referencia glicerina (Piller, comunicación personal, 1978).

El método experimental consiste en, una vez conocida la curva de dispersión de la glicerina entre 250 y 400 nm verter la misma en una cubeta con el fondo y las paredes completamente cubiertas de negro de humo, el cual tiene como misión evitar las posibles reflexiones secundarias en las paredes de vidrio de la cubeta.

Junto a la cubeta, que se fija en la platina mediante un punto de pegamento, se coloca el standard ya nivelado y se procede a la parfocalización. Naturalmente la nivelación de la glicerina es innecesaria.

Al intercambiar ambas superficies bajo el objetivo, como el movimiento de la platina se realiza mediante rotores y engranajes, se producen en la superficie de la glicerina unas ondas, por lo que se hace necesario introducir en el programa de medición una pausa antes de tomar el valor de la glicerina. Esta pausa se ha establecido en 5 segundos, que es aproxima-

damente el doble del tiempo que tarda la superficie de la glicerina en estabilizarse.

No ha sido técnicamente posible el calibrado del standard en inmersión en la región ultravioleta, no obstante, como en estas longitudes de onda el coeficiente de absorción es muy próximo a cero, se ha procedido a determinar su reflectancia mediante cálculo a partir de los valores de reflectancia en aire.

CONSECUENCIAS

Hasta aquí hemos establecido las condiciones óptimas que deben cumplirse cuando se trata de efectuar un estudio de las propiedades ópticas de un material absorbente. No obstante y en muchas ocasiones la técnica de la microfotometría se utiliza únicamente como auxiliar en la identificación de este tipo de materiales y en este caso las condiciones no necesariamente son tan críticas, a pesar de ello y como recomendación general, siempre que sea posible antes de proceder a efectuar mediciones de reflectancia hay que procurar ajustarse al máximo a las condiciones que se han establecido.

BIBLIOGRAFÍA

- BERMÚDEZ POLONIO, J. (1967): *Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X*. Ed. Alambra. Madrid. Cap. III y IV, pp. 115-194.
- BESTEIRO, J. (1972): Determinación de las propiedades ópticas de minerales opacos por microscopía cuantitativa de reflexión. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- CERVELLE, B. et CAYE, R. (1968): Determination de l'indice de refraction et du coefficient d'absorption des mineraux non transparents. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 91, 284-288.
- CERVELLE, B., LEVY, C., HENRY, N. F. M., SHADLUN, T. (1978): Developpements recents dans la mesure au microscope des reflectances spectrales des mineraux opaques. *Bull. Mineral.*, 101, 234-244.
- GALOPIN, R. and HENRY, N. F. M. (1972): *Microscopic Study of opaque Minerals*. W. Heffer and Sons Ltd. Cambridge.
- NOGUES-CARULLA, J. M. (1976): El método directo y su aplicación al estudio de los materiales absorbentes. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- NOGUES-CARULLA, J. M., VENDRELL-SAZ, M. y FONT ALTABA, M. (1976): Medida de reflectancias en inmersión en aceite mediante el método directo y cálculo de n y k de 400 a 1100 nm³. *Acta Geológica Hispánica*, t. XI, n.º 4, pp. 96-100.
- PILLER, H., GEHLEN, K. V. (1960): On errors of reflectivity measurements and of calculation of refractive index n and absorption coefficient k . *Am. Mineralogist*, 49, pp. 867-882.
- PILLER, H. (1967): The influence of immersion oil on the reflectivity measured in oil. Laboratory of Microscopy, Carl Zeiss, Oberkochen. R. F. A.
- PILLER, H. (1977): *Microscope Photometry*. Springer Verlag, Berlin.
- SIMPSON, P. R. and LOPEZ SOLER, A. (1973): Reflectance measurements with an automated microphotometer on the Bowie-Taylor collection of ore minerals. *Trans. Instn. Min. Metall.*, 82, B61.
- VENDRELL-SAZ, M., BESTEIRO, J. y LÓPEZ-SOLER, A. (1975): Automatic procedure for measurement of the reflectance and calculation of the optical constants of absorbing crystalline materials. *Miner. Mat. News Bulletin*, 1.

Recibido, octubre 1978.