

# Modelo Lippmann-Young en el estudio de materiales ópticamente activos

R. Vera Graziano, F. Rivera Torres y A. Ordoñez Medrano

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México  
Apartado postal 70-360, Coyoacán 04510, México D.F., México*

Recibido el 26 de febrero de 1998; aceptado el 5 de agosto de 1998

La energía fotónica en el rango visible afecta el ángulo de contacto que forma el agua con la superficie de materiales ópticamente activos. Este efecto, fácil de medir, se analizó recientemente en películas de diamante y en semiconductores de silicio amorfo y cristalino [1-3]. Con base en las ecuaciones de Lippmann-Young se explica el efecto de la longitud de onda en los ángulos de contacto observados en los materiales mencionados. También se logró establecer el carácter,  $p$  o  $n$ , que adquiere la superficie en cada material en función de las especies presentes en la superficie. Las ecuaciones Lippmann-Young son la base de un modelo sencillo y útil para el estudio del comportamiento electrónico de la superficie de materiales ópticamente activos.

**Keywords:** Interfaces; estados de superficie; semiconductores; ángulos de contacto; termodinámica de superficies

The photonic energy affects the contact angle of water on optical active materials. This effect, easy to determine, was recently analyzed in both diamond films and amorphous and crystalline silicon [1, 3]. The effect of wavelength on water contact angles is explained here on the basis of the Lippmann-Young equations. The type,  $p$  or  $n$ , of each material surface was also determined as a function of the species present on each material surface. The Lippmann-Young equations are the basis of a useful and simple model for the study of the electronic behavior of optical active materials.

**Descriptores:** Interfaces; surface states; semiconductors; contact angles; surface thermodynamics

PACS: 68.45.-j; 73.20.-r; 42.70.Qs; 07.07.-a; 82.65.Dp

## 1. Introducción

El comportamiento electrónico de la superficie de muchos materiales que presentan efectos fotovoltaicos y fotogalvánicos es afectado cuando están en contacto con un líquido. Se ha observado que los ángulos de contacto que forma el agua con materiales ópticamente activos son dependientes de la longitud de onda del haz incidente [1-3]. Entre las fases se generan interacciones electrónicas que modulan la estructura de la región interfacial (interfaz) y el ángulo de contacto [4, 5].

El análisis de ángulos de contacto ha mostrado su utilidad en muchos estudios porque permite establecer relaciones significativas con otros parámetros como la energía de superficie, la adhesión y el mojado. Además, en la mayoría de los casos estos ángulos pueden medirse fácilmente y son reproducibles cuando se previenen los efectos de la contaminación del líquido y de la superficie sólida. La composición de las fases, la rugosidad y la heterogeneidad de la superficie así como la temperatura del medio son factores bien conocidos que determinan el valor del ángulo de contacto,  $\theta$ . Las sustancias utilizadas en el tratamiento y limpieza de los materiales también tienen un efecto importante en las propiedades de superficie ya que casi siempre se adsorben y/o reaccionan con la superficie del sólido. Los materiales ópticamente activos presentan parámetros adicionales que pueden modificar  $\theta$ , por ejemplo, el efecto fotogalvánico en conductores y el efecto fotovoltaico en semiconductores. Adicionalmente, en muchos materiales, incluidos los ya mencionados, los

cambios en  $\theta$  pueden estar relacionados con especies electro-magnéticamente activas presentes en la superficie del sólido que modifican los estados de superficie [6, 7].

Un grupo importante de fenómenos eléctricos en interfaces sólido-líquido (S-L) tiene que ver con la distribución de portadores de carga en la fase líquida (iones) y en la fase sólida (electrones y huecos). Eléctricamente, la interfaz comprende la región espacial de carga del sólido y la doble capa eléctrica del líquido. Es conocido que la energía luminosa (fotónica) influye directamente en la interfaz entre un líquido y un material ópticamente activo, es decir, afecta el potencial, la densidad de carga y la capacitancia tanto en la región espacial de carga como en la doble capa eléctrica [2, 6].

Con base en estos conceptos y las ecuaciones Lippmann-Young, se analiza el efecto de la longitud de onda (entre 410 y 630 nm) en los ángulos de contacto observados en películas de diamante y en semiconductores de silicio amorfo y cristalino. También se analiza el carácter,  $p$  o  $n$ , que adquiere la superficie en cada uno de los materiales en función de la energía fotónica y de las especies presentes en la superficie.

## 2. Teoría

Helmholtz (1879) sugirió que la diferencia de potencial que se genera entre dos fases en contacto forma una doble capa eléctrica de cargas positivas  $p$  y negativas  $n$  en la interfaz. Es conocido que esta diferencia de potencial puede modificarse suministrando energía eléctrica, térmica, fotónica, etc. [6].

Por una parte, se han desarrollado varios modelos que describen el cambio de potencial,  $\phi$ , desde la superficie del sólido a cualquier punto  $x$  de la fase líquida. Los modelos consideran que la región líquida de la interfaz está formada por una capa eléctrica compacta de iones solvatados adsorbidos en la superficie del sólido (capa de Stern) seguida de una capa eléctrica difusa de iones solvatados (capa de Gouy) que se extiende al bulto del líquido. En el equilibrio, la carga neta, tipo  $p$  o  $n$ , es balanceada por otra carga neta igual pero de signo opuesto localizada en el líquido. El potencial local en cualquier punto es afectado por la densidad de carga local de manera que el potencial cambia con  $x$  de forma diferente en las capas compacta y difusa. La función correspondiente de potencial es determinada por la estructura de la interfaz [4, 8].

Las interacciones eléctricas en la interfaz S-L polarizan las moléculas del líquido en contacto con la superficie del sólido haciendo que se orienten de acuerdo a su carácter  $p$  o  $n$ . Cuando el líquido tiene iones solvatados, aun en concentraciones muy bajas, éstos emigran a la interfaz S-L contribuyendo a formar la doble capa eléctrica.

Debido a que la capa de Gouy está sobre la de Stern la capacitancia total de la doble capa,  $C_{DC}$ , puede simularse por dos condensadores de placas paralelas dispuestos en serie:

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{Gouy}}. \quad (1)$$

En un condensador de placas paralelas separadas por una distancia  $d$  y con una constante dieléctrica  $D$  la diferencia de potencial  $\Delta\phi$  es igual a  $4\pi\sigma d/D$  (cgs/esu), en donde  $\sigma$  es la densidad de carga. Como  $D$  es igual a  $4\pi dC$ :

$$\Delta\Phi = \sigma \left( \frac{1}{C} \right). \quad (2)$$

Por otra parte, con base en el concepto de región espacial de carga se han desarrollado algunos modelos que describen la situación en la región sólida de la interfaz. En un material ópticamente activo, los portadores de carga mayoritarios saltan de la banda de valencia a la banda de conducción cuando la energía suministrada rebasa la barrera de potencial, generando en la región espacial de carga una densidad de carga,  $\sigma_0$ . En el equilibrio,  $\sigma_0$  es balanceada por otra carga igual pero de signo opuesto que se localiza en el bulto del sólido. Entre otros, Brattain y Garret estimaron la forma de la barrera de potencial asociada a la región espacial de carga en semiconductores [7-9].

Las especies presentes en la superficie del sólido pueden modificar los estados de superficie y el valor de  $\sigma_0$ . Este es el caso de semiconductores de silicio que forman una capa de óxido nativo ( $SiO_2$ ) y, en general de materiales ópticamente activos que tienen especies fuertemente adsorbidas por un tratamiento previo de la superficie [6-8].

Al entrar en contacto, se genera una diferencia de potencial entre las fases (potencial de superficie) el cual se equilibra en algún plano de la interfaz de acuerdo a una función que depende fuertemente de las características de la región espacial de carga y de la doble capa eléctrica.

Las ecuaciones de Lippmann establecen una relación termodinámica entre la tensión superficial del líquido,  $\gamma$ , la diferencia de potencial electrostático,  $\Delta\phi$ , la densidad de carga por unidad de área,  $\sigma$ , y la capacitancia diferencial por unidad de área,  $C_{dif}$  [2, 6].

$$\left\{ \frac{\partial\gamma}{\partial\phi} \right\}_{T,P,\mu} = \sigma_{líquido} = -\sigma_{sólido}, \quad (3)$$

$$\left\{ \frac{\partial^2\gamma}{\partial\phi^2} \right\} = \left\{ \frac{\partial\sigma}{\partial\phi} \right\}_{T,P,\mu} = C_{dif}. \quad (4)$$

Si el potencial eléctrico generado por la energía fotónica incidente es  $U_{h\nu}$  y se establece un potencial de referencia arbitrario,  $U_r$ , la diferencia de potencial con relación a esa referencia es  $\Delta U_{h\nu}$ . De esta manera  $\partial\gamma/\partial\phi$  es casi igual a  $\partial\gamma/\partial\Delta U_{h\nu}$  [4].

El gráfico de  $\gamma$  vs.  $\phi$  ó  $\gamma$  vs.  $\Delta U_{h\nu}$  se conoce como curva electrocapilar y tiene una forma parabólica. En el máximo de la parábola la densidad de carga es cero y el potencial correspondiente es llamado el punto de carga cero o potencial de banda plana,  $U_{fb}$ . A la izquierda del máximo el material tiene un comportamiento electronegativo y a la derecha un comportamiento electropositivo. Al parecer, en el punto de carga cero la región espacial de carga y la doble capa eléctrica desaparecen.

La ecuación de Young establece una relación entre las tensiones interfaciales sólido-vapor,  $\gamma_{sv}$ , sólido líquido,  $\gamma_{sl}$ , y líquido-vapor,  $\gamma_{lv}$ , y el ángulo de contacto en equilibrio  $\theta_E$ :

$$\{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}\}_{T,P,\mu} = \Delta\gamma_{SLV} = \{\gamma_{lv} \cos\theta_E\}_{T,P,\mu}. \quad (5)$$

La diferencia de tensiones interfaciales,  $\Delta\gamma_{SLV}$ , se conoce como tensión adhesiva. Combinando las Ecs. (3) y (5) se obtiene la densidad de carga diferencial en la interfaz,  $\Delta\sigma_{SLV}$ :

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\Delta U_{h\nu}} \right\}_{T,P,\mu} &= \left\{ \frac{\gamma_{lv} \delta \cos\theta}{\Delta U_{h\nu}} \right\}_{T,P,\mu} \\ &= \{\sigma_{sl} - \sigma_{sv}\}_{T,P,\mu} \\ &= \Delta\sigma_{SLV}. \end{aligned} \quad (6)$$

Diferenciando la Ec. (6) se obtiene la diferencia interfacial de capacitancias:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\partial(\Delta U_{h\nu})^2} \right\}_{T,P,\mu} &= \left\{ \frac{\partial(\sigma_{sl} - \sigma_{sv})}{\partial\Delta U_{h\nu}} \right\}_{T,P,\mu} \\ &= \{(C_{SL} - C_{SV})_{dif}\}_{T,P,\mu} \\ &= C_{dif} \end{aligned} \quad (7)$$

Con base en la Ec. (2), la diferencia de potencial entre S-L y S-V se obtiene por el cociente:

$$\begin{aligned} \frac{\{\sigma_{sl} - \sigma_{sv}\}_{T,P,\mu}}{\{(C_{SL} - C_{SV})_{dif}\}_{T,P,\mu}} &= \frac{\Delta\sigma_{SLV}}{C_{dif}} \\ &= \Delta\phi_{SLV}. \end{aligned} \quad (8)$$

TABLA I. Parámetros de las ecuaciones Lippmann-Young en función de la energía luminosa en sólidos ópticamente activos\*

Material	Energía fotónica, $\Delta U_{h\nu}$ unidades arbitrarias	Ángulo de contacto, $\theta_E$ grados	Tensión adhesiva, $\Delta\gamma_{SLV}$ mN/m	Densidad de carga, $\Delta\sigma_{SLV} \times 10^{-2}$ unidades arbitrarias	Capacitancia diferencial, $C_{dif} \times 10^{-4}$ unidades arbitrarias	Potencial diferencial, $\Delta\phi_{SLV}$ unidades arbitrarias
a-Si:H+SiO <sub>2</sub>	100	76.1	17.27	6.5	0.43	1511.60
	20	80.1	12.48	6.1	0.65	938.46
	10	80.2	12.24	6.0	0.70	857.14
	0	93.1	-3.76	-	-	-
a-Si:H	100	82.1	9.88	-4.30	19.00	-22.63
	20	76.0	17.39	-13.10	5.70	-229.82
	10	74.4	19.33	-13.50	3.70	-364.86
	0	86.0	5.02	-	-	-
c-Si + SiO <sub>2</sub>	100	54.6	41.65	-0.50	3.00	-16.67
	20	53.2	43.07	-20.10	89.50	-22.45
	10	48.9	47.26	-35.50	98.00	-36.22
	0	93.6	-4.51	-	-	-
c-Si	100	70.9	23.53	1.10	-6.00	-18.33
	20	71.5	22.81	19.50	-49.50	-39.39
	10	77.0	16.17	25.00	-55.00	-45.45
	0	88.0	2.51	-	-	-
Diamante	100	54.1	42.15	0.10	-10.00	-1.00
	20	56.3	39.89	71.00	-420.00	-16.90
	10	72.0	22.21	122.0	-500.00	-24.40
	0	87.4	3.26	-	-	-

\*Con base en datos de Refs. 1-3

### 3. Resultados y discusión

Las ecuaciones Lippmann-Young, (6), (7) y (8), se utilizan para analizar el efecto de la longitud de onda de un haz incidente sobre los ángulos de contacto del agua,  $\theta_{\text{agua}}$ , tanto en semiconductores de silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H, y silicio cristalino, c-Si, como en películas delgadas de diamante. Los ángulos de contacto, obtenidos por medidas directas [1-3], fueron recientemente confirmados por medidas indirectas usando el método de Wilhelmy. Por este método también se determinó  $\theta_{\text{agua}}$  de cada material en ausencia de energía fotónica.

En la Tabla I se muestran los valores de la tensión adhesiva  $\Delta\gamma_{SLV}$ , calculados con la Ec. (5) a partir de los ángulos de contacto obtenidos para cada energía fotónica.  $\Delta\gamma_{SLV}$  siempre cambia en sentido opuesto a  $\theta_{\text{agua}}$  debido a que el valor de  $\gamma_{LV}$  del agua permanece constante.  $\Delta U_{h\nu}$  está expresada en escala de 0 a 100 unidades arbitrarias [2]. Notese que en ausencia de energía fotónica  $\Delta\gamma_{SLV}$  tiene el valor más bajo en cada material. Se usó el programa Microcal Origin, 4.1 para calcular  $\Delta\sigma_{SLV}$ ,  $C_{dif}$  y  $\Delta\phi_{SLV}$  con base en las Ecs. (6), (7) y (8), respectivamente.

Es conocido que el agua deionizada tiene un alto poder disolvente. Al estar en contacto con el material disuelve, aunque en muy bajas concentraciones, algunas especies de la superficie. Parte de las especies disueltas contribuyen a formar la doble capa eléctrica [5]. Debido a que en soluciones muy diluidas  $C_{Stern} \gg C_{Gouy}$ , la Ec. (1) indica que en la fase líquida  $C_{DC}$  está dominada por la capa de Gouy. En la interfaz S-V la situación es diferente, su espesor es solamente de una o dos monocapas de agua, de manera que prácticamente solo existe la capa de Stern. Por volumen, el número de iones presentes en la interfaz S-L debe ser mucho mayor que en la interfaz S-V. Así, es razonable asumir que el potencial de contacto en las interfaces S-L y S-V cambia de forma diferente en cada interfaz con  $\Delta U_{h\nu}$ .

Los potenciales generados por la energía fotónica en materiales ópticamente activos son suficientes para polarizar el agua. En el sólido casi toda la variación del potencial ocurre en la región espacial de carga debido a que su capacitancia (0.001 a  $1 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ) es menor que la del agua ( $\cong 10 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ). Sin embargo, existe una diferencia de capacitancias entre las interfaces S-L y S-V, como se muestra en la Tabla I. Los resultados indican que el cambio en  $\theta_{\text{agua}}$  se debe a esa diferencia en capacitancias,  $C_{dif}$ .

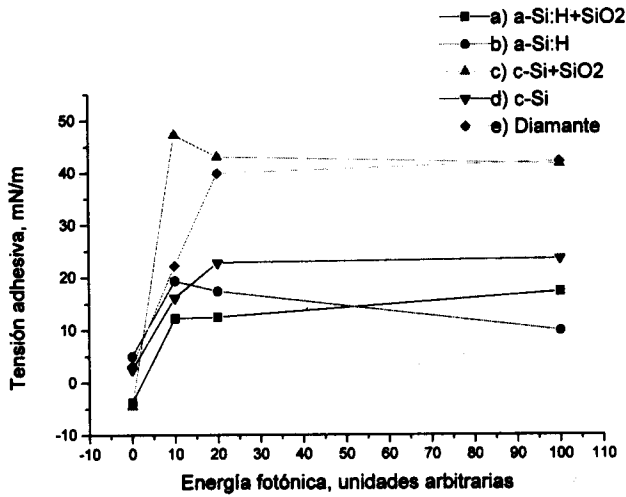


FIGURA 1. Tensión adhesiva,  $\Delta\gamma_{SLV}$ , en función de la energía fotónica para 5 superficies de sólidos ópticamente activos.

**3.1. Silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H**

Para el a-Si:H con capa de óxido nativo se observa, Tabla I, que al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$  tanto  $\Delta\gamma_{SLV}$  como  $\Delta\sigma_{SLV}$  aumentan mientras que  $\theta_{agua}$  disminuye. El gráfico  $\Delta\gamma_{SLV}$  vs.  $\Delta U_{h\nu}$ , curva a en la Fig. 1, muestra una tendencia ascendente, o sea que la pendiente de la curva ( $\Delta\sigma_{SLV}$ ) es positiva. Con referencia a una curva electrocapilar, el sistema muestra un comportamiento electronegativo debido a que se encuentra a la izquierda del punto de carga cero, es decir  $\Delta U_{h\nu} < U_{fb}$ , y se acerca a este punto al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$ . Este comportamiento es indicativo de una superficie tipo *n*.

En un material ópticamente activo tipo *n* se forma una región de acumulación de portadores mayoritarios de carga (electrones) cerca de la superficie cuando la energía electrónica en la banda de conducción cerca de la superficie,  $E_{c,sup}$ , es mayor que la energía electrónica de la banda plana,  $E_{fb}$ , y el potencial generado por la energía fotónica,  $\Delta U_{h\nu}$ , es menor al potencial en el punto de carga cero,  $U_{fb}$ . Los resultados indican que éste es el comportamiento del a-Si:H con capa de SiO<sub>2</sub> y coinciden con lo reportado por varios autores [4, 5, 7].

Debido a que  $\sigma_{SL}$  domina cada vez más sobre  $\sigma_{SV}$  cuando  $\Delta U_{h\nu}$  aumenta ( $\sigma_{SL} > \sigma_{SV}$ ), la línea triple, definida por el perímetro SLV, tiende a desplazarse hacia la interfaz S-V contribuyendo a neutralizar la carga neta en la superficie del sólido con la consecuente reducción de  $\theta_{agua}$ . Incidentalmente, en copolímeros de poli(cloruro de vinilo y vinilideno) electrificados, cuya superficie es tipo *n*, se observó el mismo comportamiento, es decir,  $\theta_{agua}$  disminuyó al aumentar la densidad de carga [10].

Se tiene evidencia de adsorción de trazas orgánicas adsorbidas en las superficies de los semiconductores debido a que se limpiaron con metanol [1]. Las moléculas de metanol adsorbidas alteran los estados de superficie y, por serceptoras de electrones, tienden a reducir la acumulación de electrones

cerca de la superficie del sólido. Sin embargo, los resultados indican que la superficie mantiene su carácter tipo *n*.

Cuando el espesor de la capa de óxido nativo se reduce al mínimo,  $\theta_{agua}$  se incrementa al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$  en el intervalo experimental de 10 a 100 unidades mientras que  $\Delta\gamma_{SLV}$  y  $\Delta\sigma_{SLV}$  disminuyen, pero  $\Delta\sigma_{SLV}$  tiene valores negativos, Tabla I. La curva b en la Fig. 1, muestra un máximo en  $\Delta\gamma_{SLV}$  alrededor de 10 unidades  $\Delta U_{h\nu}$ . Con referencia a una curva electrocapilar, en el intervalo experimental el sistema muestra un comportamiento electropositivo debido a que se encuentra a la derecha del punto de carga cero ( $\Delta U_{h\nu} > U_{fb}$ ). Al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$  la diferencia con  $U_{fb}$  aumenta, indicando que la superficie se hace más electropositiva. Este comportamiento indica que la superficie es tipo *p*.

Cuando en un material ópticamente activo tipo *n* se tiene que  $E_{c,sup} \ll E_{fb}$  y  $U_{h\nu} \gg U_{fb}$  se forma una capa de inversión debido a que los electrones son extraídos no solo de la banda de conducción sino también de la banda de valencia (equivalente a una inyección de huecos). En estas condiciones la superficie del material se convierte en tipo *p*. Las moléculas de metanol adsorbidas en la superficie, por serceptoras de electrones, pueden contribuir a formar la capa de inversión [4, 5, 7].

En este caso,  $\sigma_{SV}$  domina cada vez más sobre  $\sigma_{SL}$  cuando  $\Delta U_{h\nu}$  aumenta ( $\sigma_{SL} < \sigma_{SV}$ ), por lo que la línea triple se desplaza hacia la interfaz S-L contribuyendo a neutralizar la carga neta en la superficie del sólido, con el consecuente aumento de  $\theta_{agua}$ .

**3.2. Silicio cristalino**

En el c-Si con capa de óxido nativo  $\theta_{agua}$  también se incrementa al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$  en el intervalo experimental de 10 a 100 unidades mientras que  $\Delta\gamma_{SLV}$  y  $\Delta\sigma_{SLV}$  disminuyen, pero  $\Delta\sigma_{SLV}$  tiene valores negativos, Tabla I. La curva c en la Fig. 1 también muestra un máximo en  $\Delta\gamma_{SLV}$  alrededor de 10 unidades  $\Delta U_{h\nu}$ . Con referencia a la curva electrocapilar, en el intervalo experimental de  $\Delta U_{h\nu}$  el sistema muestra un comportamiento electropositivo ( $\Delta U_{h\nu} < U_{fb}$ ) y se aleja de ese punto al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$  indicando que la superficie se torna más electropositiva. Los resultados indican que la superficie del material es tipo *p*.

En un material ópticamente activo tipo *p* se forma una región de acumulación de portadores mayoritarios de carga (huecos) cerca de la interfaz cuando la energía electrónica en la banda de valencia cerca de la superficie,  $E_{v,sup}$ , es mayor que  $E_{fb}$  y  $U_{h\nu} > U_{fb}$ . Este comportamiento es característico del c-Si tipo *p* [4, 5, 7].

Como  $\sigma_{SV}$  domina cada vez más sobre  $\sigma_{SL}$  cuando  $U_{h\nu}$  aumenta, la línea triple tiende a desplazarse hacia la interfaz S-L contribuyendo a neutralizar la carga neta en la superficie del sólido con el consecuente aumento de  $\theta_{agua}$ . El metanol adsorbido debe contribuir a este efecto.

Cuando el espesor de la capa de óxido nativo se reduce al mínimo  $\theta_{agua}$  disminuye al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$  mientras que  $\Delta\gamma_{SLV}$  aumenta y  $\Delta\sigma_{SLV}$  disminuye, pero  $\Delta\sigma_{SLV}$  tiene valo-

res negativos, Tabla I. La curva d en la Fig. 1, muestra una tendencia ascendente  $\Delta\gamma_{SLV}$ . El sistema muestra un comportamiento electronegativo ( $\Delta U_{h\nu} < U_{fb}$ ) y se aproxima a ese punto al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$ . Este comportamiento es indicativo de una superficie tipo *n*.

Cuando en un material ópticamente activo tipo *p* la energía electrónica en la banda de valencia cerca de la superficie,  $E_{v,sup}$ , es menor que  $E_{fb}$  y  $U_{h\nu} \ll U_{fb}$  se forma una región de inversión cerca de la superficie debido a que los huecos son extraídos no solo de la banda de valencia sino también de la banda de conducción (equivalente a una inyección de electrones). En estas condiciones, la superficie del material se torna tipo *n*. Si bien las moléculas de metanol adsorbidas tienden a reducir la acumulación de cargas la superficie conserva su carácter tipo *n*.

Como  $\sigma_{SL}$  domina cada vez más sobre  $\sigma_{SV}$  cuando  $U_{h\nu}$  aumenta, el perímetro SLV, o la línea triple, tiende a desplazarse hacia la interfaz S-V contribuyendo a neutralizar la carga neta en la superficie del sólido con la consecuente reducción de  $\theta_{agua}$ .

### 3.3. Películas delgadas de diamante

En películas delgadas de diamante depositadas sobre un sustrato limpio de Si(111) la tensión adhesiva,  $\Delta\sigma_{SLV}$ , aumenta y  $\theta_{agua}$  disminuye al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$ , Tabla I. El gráfico  $\Delta\gamma_{SLV}$  vs.  $\Delta U_{h\nu}$ , curva e en la Fig. 1, muestra una tendencia ascendente, o sea que la pendiente de la curva ( $\Delta\sigma_{SLV}$ ) es positiva. Con referencia a una curva electrocapilar, el siste-

ma muestra un comportamiento electronegativo debido a que se encuentra a la izquierda del punto de carga cero, es decir  $\Delta U_{h\nu} < U_{fb}$ , y se acerca a este punto al aumentar  $\Delta U_{h\nu}$ . Este comportamiento es indicativo de una superficie tipo *n*.

Debido a que  $\sigma_{SL}$  domina cada vez más sobre  $\sigma_{SV}$  cuando  $\Delta U_{h\nu}$  aumenta ( $\sigma_{SL} > \sigma_{SV}$ ), la línea triple, definida por el perímetro SLV, tiende a desplazarse hacia la interfaz S-V contribuyendo a neutralizar la carga neta en la superficie del sólido con la consecuente reducción de  $\theta_{agua}$ .

## 4. Conclusiones

Las ecuaciones Lippmann-Young permiten explicar satisfactoriamente el efecto de la longitud de onda de un haz de luz en los ángulos de contacto del agua tanto en semiconductores de silicio amorfo y cristalino como en películas de diamante. La capa de óxido nativo determina el carácter *n* en la superficie del silicio amorfo hidrogenado y el carácter *p* en el silicio cristalino. Al reducir al mínimo la capa de óxido nativo se invierte el carácter eléctrico cerca de la superficie de cada semiconductor. Las películas de diamante depositadas sobre Si(111) adquieren un carácter *n* por efecto de la energía fotónica.

Las ecuaciones Lippmann-Young y las medidas del ángulo de contacto del agua en función de la energía fotónica constituyen una herramienta útil tanto para el estudio del comportamiento electrónico de la superficie de materiales ópticamente activos como en el análisis de efectos de especies presentes en la superficie.

1. R. Vera-Graziano, S. Muhl, and F. Rivera-Torres, *J. Coll. Interface Sci.* **155** (1993) 360.
2. R. Vera-Graziano, S. Muhl, and F. Rivera-Torres, *J. Coll. Interface Sci.* **170** (1995) 591.
3. L.M. Apátiga et al., *J. Mat. Sci: Materials in Electronics* **7** (1996) 381.
4. C.M.A. Brett and A.M. Oliveira, *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, (Oxford University Press, Oxford, 1994).
5. J.O'M. Bockris and S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry*, (Plenum Press, New York 1993).
6. W.A. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Edition, (John Wiley, New York, 1990), Chap. X.
7. A. Many, Y. Goldstein, and N.B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, (North Holland Pub., Netherlands, 1965).
8. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, New York, 1985).
9. W.H. Brattain and C.G.B. Garret, *Phys. Rev.* **99** (1955) 376.
10. F.J. Holly, *J. Coll. Inter. Sci.* **61** (1977) 435.