

Fórmula de Varshni para la variación de la banda prohibida en semiconductores y aislantes: una revisión

Elías López-Cruz

Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Universidad Autónoma de Puebla
Apartado postal J-48, 72570 Puebla, Puebla, México

(Recibido el 14 de julio de 1989; aceptado el 2 de abril de 1991)

Resumen. Se hace una revisión crítica de algunos resultados aparecidos en la literatura, en relación con la variación del ancho de la banda prohibida como función de la temperatura en semiconductores y aislantes. Se encuentra que la fórmula de Varshni es una buena aproximación y que las temperaturas de Debye *negativas*, encontradas en algunos trabajos, son errores de ajuste; como ejemplo se toman los trabajos de Kou y Seehra [*Phys. Rev. B* 18 (1978) 7062], Seehra y Seehra [*Phys. Rev. B* 19 (1979) 6620] y Varshni [*Physica (Utrecht)* 34 (1967) 149].

PACS: 72.40.+w; 78.20.Dj

1. Introducción

Entre los parámetros más importantes de los sólidos, se encuentran el ancho de su banda prohibida fundamental (E_g) [1-5], así como el de las bandas prohibidas superiores o el de las indirectas y su variación con la temperatura [6-8] o con la presión hidrostática [9]. Otros parámetros fuertemente relacionados con lo anterior, son la posición energética de picos en luminiscencia [10,12] o la posición energética de los máximos en medidas de fotoconductividad [13] y su variación con la temperatura o con la presión hidrostática.

En muchos de los trabajos reportados en la literatura, no es raro encontrar una variación lineal de la banda prohibida con la temperatura [14], sin embargo, hay muchos materiales que cuando son sometidos a temperaturas suficientemente bajas, presentan un comportamiento cuadrático con la temperatura [13,15,16], tendiendo asintóticamente a su valor en el cero absoluto.

Después de la aparición de varios trabajos teóricos [17-22], en que se propone que la banda prohibida debe variar de acuerdo con $E_g \propto T^2$ para $T \ll \theta$ y $E_g \propto T$ para $T \gg \theta$ donde θ = temperatura de Debye, apareció el trabajo de Varshni [23], que sintetiza las ideas antes expuestas y propone la fórmula siguiente

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(\theta + T)} \quad (1)$$

Material	E_0 [eV]	$\alpha(10^{-4})$ [eV/K]	θ [K]	Temp. Debye [K]
Diamante	5.4125	-1.979	-1437	2220
Si	1.1557	7.021	1108	645
Ge	0.8893	6.842	398	374
Ge(indirecto)	0.7412	4.561	210	
6H-SiC	3.024	-0.3055	-311	1150
GaAs	1.5216	8.871	572	344
InP	1.4206	4.906	327	301
InAs	0.426	3.158	93	248

TABLA I.

donde $E_g(T)$ es la banda prohibida a la temperatura T , E_0 es la banda prohibida a $T = 0$ K, α es el coeficiente de variación de la banda con la temperatura y θ es la temperatura de Debye.

Para sustentar tal expresión, se aplica a 6 materiales semiconductores y a un aislante y en todos ellos se obtiene un ajuste excelente, (los parámetros de ajuste se tabulan en la Ref. [23] y en la Tabla I) y desde entonces ese trabajo se usa como referencia obligada para el ajuste de la dependencia térmica de las bandas prohibidas en aislantes y semiconductores. El autor de la Ref. [23] sin embargo, manifiesta su desilusión debido a que dos de los materiales (diamante y 6H-SiC) necesitan una temperatura de Debye *negativa*.

La tabla de parámetros de la Ref. [23] es copiada en la Ref. [24] y cuando algún autor obtiene una temperatura de Debye negativa [25,26] cita los casos de diamante y 6H-SiC [23,24].

Algunos otros autores ignoran la fórmula de Varshni y muestran sus resultados con curvas de ayuda visual [13], o ajustan con polinomios [27].

El propósito del presente trabajo, es mostrar que la fórmula de Varshni es una buena aproximación para representar la dependencia de las bandas prohibidas con la temperatura, y que los parámetros que se obtienen poseen sentido físico en la mayoría de los casos; sólo en algunos se tiene una temperatura de Debye que discrepa bastante de la calculada, al usar valores de las constantes elásticas o de mediciones calorimétricas. El trabajo se organiza de la siguiente manera: la Sec. 2 muestra los resultados experimentales tomados de la literatura, en la Sec. 3 se hace un análisis y discusión de los resultados y finalmente la Sec. 4 contiene las conclusiones del presente trabajo.

2. Resultados experimentales

Se escogieron los resultados únicamente de los materiales siguientes: Si, FeS₂, diamante, 6H-SiC, y GaSe:Mn por considerarlos representativos de los aspectos mencionados en la introducción.

En la Fig. 1 se muestra la variación de la banda prohibida de silicio como función de la temperatura, datos tomados de la Ref. [27] y obtenidos a partir de mediciones de absorción óptica modulada en longitud de onda. Los puntos experimentales están

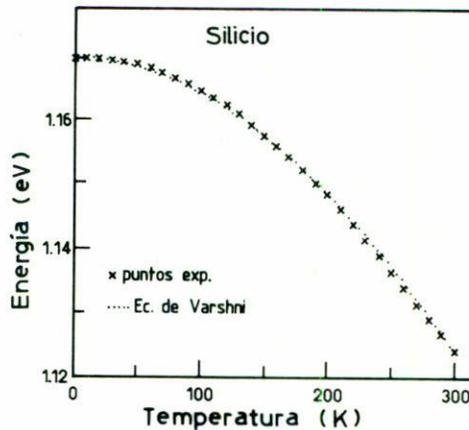


FIGURA 1. Variación de la banda prohibida fundamental como función de la temperatura para Si; puntos experimentales tomados de la Ref. [27]. La línea a puntos representa el ajuste a la fórmula de Varshni con los parámetros $E_0 = 1.1702$ eV, $\alpha = 9.068 \times 10^{-4}$ eV/K y $\theta = 1474$ K.

representados con x y la línea a puntos es el ajuste por mínimos cuadrados a la Ec. 1 hecho en este trabajo, el coeficiente de correlación que nos refleja la bondad del ajuste es $r = 0.98$. Los parámetros usados son $E_0 = 1.1702$ eV, $\alpha = 9.068 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 1474$ K; en el trabajo original [27] se usó un ajuste a polinomios cuadráticos de la siguiente manera

$$E_g(T) = 1.17 + 1.059 \times 10^{-5}T - 6.05 \times 10^{-7}T^2 \text{ para } 0 \leq T \leq 190 \text{ K}$$

y

$$E_g(T) = 1.1785 - 9.025 \times 10^{-5}T - 3.05 \times 10^{-7}T^2 \text{ para } 150 \leq T \leq 300 \text{ K,}$$

de manera que se obtiene un ajuste excelente aunque los parámetros carecen de significado físico.

De la Ref. [26] se han tomado los datos que se presentan en la Fig. 2, donde se ilustra la variación de la banda óptica prohibida de FeS_2 como función de la temperatura entre 40 y 425 K, los datos entre 40 y 297 K fueron medidos por los autores de la Ref. [25] quienes consiguen ajustarlos con la Ec. (1) usando los parámetros: $E_0 = 0.835$ eV, $\alpha = -6.4 \times 10^{-4}$ eV/K y $\theta = -1395$ K. Los autores de la Ref. [26] consiguen ampliar el rango de temperaturas hasta 425 K y confirman la dependencia de la banda prohibida de acuerdo con la Ec. (1) y con los mismos valores de los parámetros. Mencionan el parecido cualitativo con los casos de diamante [23,24] y de 6H-SiC [23,24]; como carece de sentido físico la temperatura de Debye negativa, proponen ajustar con una forma cuadrática en T y efectúan el ajuste con

$$E_g(T) = E_g(0) + aT + bT^2 \quad (2)$$

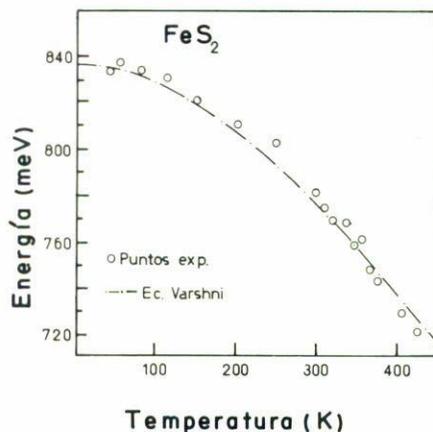


FIGURA 2. Variación de la banda prohibida fundamental de pirita (FeS_2) como función de la temperatura. Puntos experimentales tomados de la Ref. [26]. La línea a trazos representa el ajuste por mínimos cuadrados a la fórmula de Varshni con los parámetros $E_0 = 0.8368 \text{ eV}$, $\alpha = 7.13 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, y $\theta = 761 \text{ K}$.

con $E_g(0) = 0.835 \text{ eV}$, $a = 4 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$, y $b = -7.4 \times 10^{-7} \text{ eV/K}^2$. Sin embargo, con un ajuste por mínimos cuadrados a la Ec. 1, se consiguen los parámetros $E_0 = 0.8368 \text{ eV}$, $\alpha = 7.13 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, y $\theta = 761 \text{ K}$; la línea a trazos de la Fig. 2 representa la Ec. 1 con estos parámetros obteniéndose un ajuste razonable, (aquí el coeficiente de correlación estadística es $r = 0.94$).

De la Ref. [23] fueron tomados los datos de la variación de la banda prohibida de diamante como función de la temperatura y graficados en la Fig. 3, en la Ref. [23] se consigue un buen ajuste a la Ec. 1 con los parámetros $E_0 = 5.4125 \text{ eV}$, $\alpha = -1.979 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, y $\theta = -1437 \text{ K}$, estos parámetros también están tabulados en la Ref. [24]. Repitiendo el ajuste por mínimos cuadrados, sin embargo, se encuentra un ajuste razonable (pues el coeficiente de correlación estadística es $r = 0.92$) con los parámetros $E_0 = 5.421 \text{ eV}$, $\alpha = 6.534 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, y $\theta = 1972 \text{ K}$. La línea a trazos muestra la Ec. 1 con estos parámetros.

La variación de la banda excitónica E_{GX} como función de la temperatura para 6H-SiC se muestra en la Fig. 3. Estas medidas fueron hechas por los autores de la Ref. [10] y se obtuvieron a partir de la dependencia con la temperatura de un borde abrupto en los espectros de absorción. En la Ref. [23] se consigue un ajuste excelente con la Ec. (1) usando $E_0 = 3.024 \text{ eV}$, $\alpha = -3.055 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, y $\theta = -311 \text{ K}$. Sin embargo, repitiendo el ajuste por mínimos cuadrados a la Ec. 1, se obtienen los parámetros $E_0 = 3.024 \text{ eV}$, $\alpha = 3.255 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ y $\theta = 1162 \text{ K}$; la línea a puntos muestra la Ec. (1) con estos parámetros, se puede ver que el ajuste es razonable (el coeficiente de correlación en este caso, vale $r = 0.90$).

La Fig. 4 muestra los resultados de las medidas de características sobresalientes en espectros de fotoconductividad como función de la temperatura para GaSe:Mn, estos datos son tomados de la Ref. [13]. Se indican 4 características que se han

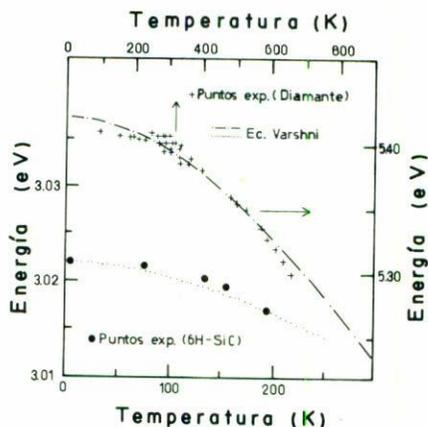


FIGURA 3. Dependencia de la banda prohibida fundamental con la temperatura de 6H-SiC (puntos) y diamante (cruces). Los puntos experimentales fueron tomados de la Ref. [23]. La línea a puntos representa el ajuste por mínimos cuadrados a la fórmula de Varshni para 6H-SiC con los parámetros $E_0 = 3.024$ eV, $\alpha = 3.255 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 1162$ K. La línea a trazos representa el ajuste a la fórmula de Varshni para diamante con los parámetros $E_0 = 5.421$ eV, $\alpha = 6.534 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 1972$ K.

Curva	E_0 (eV)	α (10^{-4} eV/K)	θ (K)	r
1	1.921	5.3937	230.57	0.91
2	1.731	8.948	486	0.93
E_g	2.0641	5.793	285.47	0.91
E_p	2.1494	1.009	225.72	0.99

TABLA II.

denotado en la Fig. 4 como 2, 1, E_g , y E_p y son las características en orden creciente en energía en el espectro de fotoconductividad, los datos correspondientes a la curva E_g muestran la variación de la banda prohibida como función de la temperatura. Los autores de la Ref. [13] presentan estos resultados y trazan una curva de ayuda visual que es lo que muestra la Fig. 3 de la Ref. [13]. Haciendo un ajuste por mínimos cuadrados de los datos a la Ec. 1 se consiguen ajustes razonables que se presentan en la Fig. 4 como líneas de puntos y trazos para cada característica como se indica, los parámetros de ajuste y coeficientes de correlación estadística figuran en la Tabla II.

3. Análisis y discusión

Dada la forma de la Ec. 1 originalmente propuesta por Varshni [23], es evidente que los parámetros E_0 , α , y θ , deben ser todos positivos, en particular θ , pues es la temperatura de Debye del sólido, de modo que una temperatura de Debye negativa no tiene sentido. En especial cuando θ es negativo, resulta, por necesidad

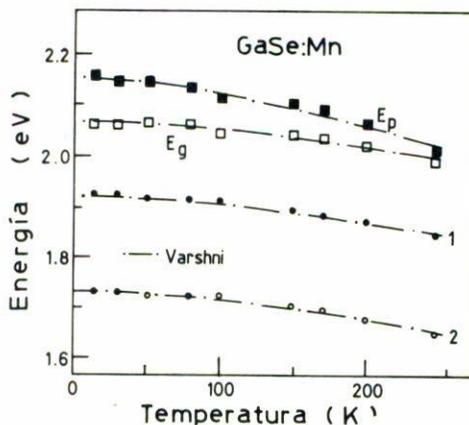


FIGURA 4. Dependencia térmica de características sobresalientes en espectros de fotoconductividad para GaSe:Mn. Datos tomados de la Ref. [13]. Las líneas a trazos representan ajustes por mínimos cuadrados a la fórmula de Varshni con los parámetros: Para la característica E_p : $E_0 = 2.1494$ eV, $\alpha = 1.009 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 225.72$ K; E_g : $E_0 = 2.0641$ eV, $\alpha = 5.793 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 285.47$ K; curva 1: $E_0 = 1.921$ eV, $\alpha = 5.3937 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 230.57$ K; y para la curva 2: $E_0 = 1.731$ eV, $\alpha = 8.948 \times 10^{-4}$ eV/K, y $\theta = 486$ K.

que α también lo es. Esta forma de ajustar tiene un problema pues el ajuste puede resultar bueno, inclusive excelente, para el rango de temperaturas de interés en el experimento, pero extrapolando se encuentra que la función tiene un polo en $T = |\theta|$ de tal manera que se obtienen valores infinitos para el ancho de la banda prohibida en torno a esos valores de temperatura; ese tipo de situaciones no se han presentado en la naturaleza de modo que se deben descartar.

Para el caso de silicio que se presentó en la Fig. 1, el ajuste es bueno con el polinomio cuadrático pero los parámetros no se pueden relacionar con las propiedades del silicio, de modo que es preferible intentar ajustar usando la fórmula de Varshni. Tal ajuste fue intentado por Thurmond [28] quien tomó los datos de la Ref. [27] y agrega valores hasta por arriba de 400 K, consigue ajustar con una temperatura de Debye que se acerca bastante a la obtenida por otras medidas pero tiene el problema de que la mayoría de puntos por abajo de 300 K caen fuera de la curva de ajuste. Esto no sucede con el ajuste presentado en este trabajo aun cuando la θ que se obtiene es un factor 2.28 por arriba de la consignada en la Tabla I.

El ajuste obtenido con la Ec. (1) para los resultados de FeS₂, es particularmente ilustrativo pues existe en la literatura el reporte de los coeficientes elásticos para este compuesto de modo que se puede comparar la temperatura de Debye obtenida del ajuste con la calculada usando los coeficientes elásticos [29]. La manera en que se hizo el ajuste en la Ref. [29] fue dejando libres los tres parámetros, se obtuvo un ajuste bueno con $\theta = 670$ K, a continuación se fijó $\theta = 761$ K obtenido con coeficientes elásticos y se ajustaron α y E_0 , consiguiéndose el ajuste que se presenta en la Fig. 2. Otros reportes dan [30] $\theta = 610$ K también usando coeficientes elásticos

pero con una fórmula distinta de la empleada en la Ref. [29]. Pese a la importancia que tiene la temperatura de Debye en muchas ramas de la física del estado sólido (ferroelectricidad, superconductividad, etc.) no hay método único para calcularla, la principal dificultad radica en el hecho de que se debe usar una velocidad promedio del sonido y el cálculo de tal promedio generalmente debe hacerse por métodos de aproximación para las distintas simetrías de los cristales. Por lo anterior, no es raro encontrar valores de temperaturas de Debye que difieran de trabajo a trabajo hasta en un factor 2 o 3. Debido a esto, es razonable aceptar ajustes buenos con valores de θ ligeramente diferentes de los reportados en otros trabajos (sin que lleguen a ser negativos).

Los casos de diamante y 6H-SiC son especialmente importantes porque en el trabajo original [23] el propio Varshni encontró dificultades para ajustar los datos que se tenían hasta el momento. Como se vio en la Sec. 2, se trató solamente de un error en el ajuste y en el caso del diamante la $\theta = 1972$ K cae bastante cerca de 2220 K que se da en la Tabla I, el caso de 6H-SiC también tiene el punto importante de que $\theta = 1162$ K se compara favorablemente con el valor $\theta = 1172.4$ K reportado en la Ref. [31] o con $\theta = 1150$ de la Tabla I [23].

Finalmente, en GaSe:Mn se tienen distintos valores de θ dependiendo de la característica de que se trate; este tipo de comportamiento no es raro en los sólidos [6,32] y como cada característica está asociada a transiciones distintas (entre bandas superiores, estados dentro de la banda prohibida, etc.), en opinión del autor el que se obtengan valores de θ iguales para cada variación más bien sería fortuito. Inclusive en algunos materiales se tienen variaciones completamente distintas para las diferentes características; por ejemplo, en fenacina-TCNQ la banda prohibida directa [33] varía de acuerdo con la Ec. (1) pero la banda prohibida indirecta presenta una variación que es casi paralela a la primera desde 300 K hasta alrededor de 150 K y por abajo de esta temperatura aumenta más rápido. Este cambio brusco puede estar asociado a algún tipo de transición de fase [33].

4. Conclusión

Como conclusión del presente trabajo se puede decir que a falta de una expresión mejor para la variación de la banda prohibida como función de la temperatura, la fórmula de Varshni es una excelente aproximación pues los parámetros que intervienen en ella tienen significado físico y además los fundamentos de la misma, pese a que no son demasiado rigurosos, son aceptables.

Agradecimientos

El autor desea hacer patentes sus agradecimientos al doctor Raúl Brito por discusiones ilustrativas sostenidas con él. Agradece particularmente el apoyo recibido de parte de Margarita Ibáñez durante el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

1. Richard H. Bube, *Phys. Rev.* **98** (1955) 431.
2. Elías López-Cruz y B. Gómez-Reyes, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2917.
3. Elías López-Cruz y Obdulio Ramos, *Sol. State Commun.* **65** (1988) 167.
4. G.G. Macfarlane, T.P. McLean, J.E. Quarrington y V. Roberts, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1377.
5. M. Cardona y G. Harbeke, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 813.
6. S. Logothetidis, L. Viña y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 947.
7. Elías López-Cruz, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 874.
8. A.M. Elkorashy, *J. Phys. C Sol. State Phys.* **21** (1988) 2595.
9. J.R. Mei y V. Lemos, *Sol. State Commun.* **52** (1984) 785.
10. W.J. Choyke y L. Patrick, *Phys. Rev.* **127** (1962) 1868.
11. Marshall I. Nathan y Gerald Burns, *Phys. Rev.* **129** (1963) 125.
12. J.C. Sarace, R.H. Kaiser, J.M. Whelan y R.C.C. Leite, *Phys. Rev.* **137** (1965) 623.
13. Soo Il Lee, Suk-Ryong Hahn, Choong-Hyun Chung, Sang-Hyun Yun y Wha-Tek Kim, *Sol. State Commun.* **60** (1986) 453.
14. A.M. Elkorashy, *Physica Status Solidi (b)* **146** (1988) 279.
15. P.B. Allen y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 4760.
16. M.B. Panish y H.C. Casey Jr., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 163.
17. H.Y. Fan, *Phys. Rev.* **78** (1950) 808.
18. H.Y. Fan, *Phys. Rev.* **82** (1951) 900.
19. T. Muto y S. Oyama, *Prog. Theor. Phys.* **5** (1950) 833.
20. E. Antončik, *Czech J. Phys.* **5** (1955) 449.
21. H.D. Vasileff, *Phys. Rev.* **105** (1957) 441.
22. E.N. Adams, *Phys. Rev.* **107** (1957) 671.
23. Y.P. Varshni, *Physica (Utrecht)* **34** (1967) 149.
24. Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York (1975), cap. 2.
25. William W. Kou y Mohindar S. Seehra, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 7062.
26. M.S. Seehra y S.S. Seehra, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 6620.
27. W. Bludau, A. Onton y W. Heinke, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1846.
28. C.D. Thurmond, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1133.
29. Elías López-Cruz, *Physica Status Solidi (b)* **162** K 131 (1990).
30. Richard A. Robie y Jerry L. Edwards, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 2659.
31. David Singh y Y.P. Varshni, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 4340.
32. P. Lautenschlager, P.B. Allen y M. Cardona, *Phys. Rev.* **31** (1985) 2163.
33. Elías López-Cruz y J.A. Sanjurjo, *Sol. State Commun.* **67** (1988) 487.

Abstract. A critical review of some results appeared in the literature, related with the variation of the gap as a function of temperature, is made. It is found that the Varshni equation is a good approximation and that the *negative* Debye temperatures, found in some works, are but fitting shortcomings; the works of Kou and Seehra [*Phys. Rev. B* **18** (1978) 7062], Seehra and Seehra [*Phys. Rev. B* **19** (1979) 6620], and Varshni [*Physica (Utrecht)* **34** (1967) 149] are taken as examples.